

UNIVERSITÉ DE PARIS
FACULTÉ DE PHARMACIE
Année 1928-1929. — N° 23

CONTRIBUTION
A
L'ÉTUDE THÉORIQUE ET EXPÉRIMENTALE
DES
MÉTHODES DE DOSAGE OPTIQUE
DES SOLUTIONS TROUBLES OU COLORÉES

THÈSE
POUR L'OBTENTION DU DIPLOME
DE
PHARMACIEN SUPÉRIEUR DE 1^{re} CLASSE
Présentée et soutenue en Juin 1929

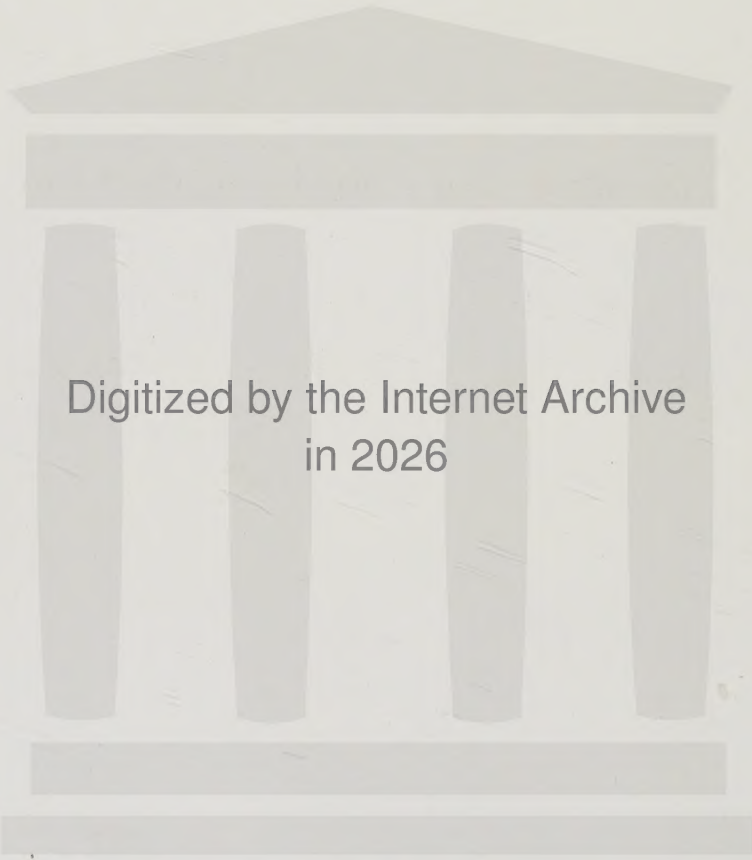
PAR
RIMATTEI FRÉDÉRIC

AGRÉGÉ DES SCIENCES PHYSIQUES
PROFESSEUR SUPPLÉANT A L'ÉCOLE DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE MARSEILLE

Jury { TASSILLY, *Président.*
DAMIENS, *Professeur.*
FABRE, *Agrégé.*

MARSEILLE
SOCIÉTÉ ANONYME DU SÉMAPHORE DE MARSEILLE
(ANCIENNE MAISON BARLATIER)
17-19, Rue Venture

1929



Digitized by the Internet Archive
in 2026

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE THÉORIQUE ET EXPÉRIMENTALE
DES
MÉTHODES DE DOSAGE OPTIQUE
DES SOLUTIONS TROUBLES OU COLORÉES



CONTRIBUTION
A
L'ÉTUDE THÉORIQUE ET EXPÉRIMENTALE
DES
MÉTHODES DE DOSAGE OPTIQUE
DES SOLUTIONS TROUBLES OU COLORÉES

THÈSE
POUR L'OBTENTION DU DIPLOME
DE
PHARMACIEN SUPÉRIEUR DE 1^{re} CLASSE

Présentée et soutenue en Juin 1929

PAR

RIMATTEI FRÉDÉRIC

AGRÉGÉ DES SCIENCES PHYSIQUES

PROFESSEUR SUPPLÉANT A L'ÉCOLE DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE MARSEILLE

Jury { TASSILLY, *Président.*
DAMIENS, *Professeur.*
FABRE, *Agrégé.*

MARSEILLE
SOCIÉTÉ ANONYME DU SÉMAPHORE DE MARSEILLE
(ANCIENNE MAISON BARLATIER)
17-19, Rue Venture

—
1929

PERSONNEL DE LA FACULTÉ DE PHARMACIE

ADMINISTRATION

MM. RADAIS, *Doyen*, O. ✱, ☉ I.
PERROT, *Assesseur*, O. ✱, ☉ I.
G. DURSENT, *Secrétaire*, ✱, ☉ I.

PROFESSEURS

MM. H. GAUTIER, O. ✱, ☉ I.....	Chimie minérale.
RADAIS, O. ✱, ☉ I.....	Cryptogamie et Microbiologie.
BEHAL, membre de l'Institut, C. ✱, ☉ I.	Chimie organique.
PERROT, O. ✱, ☉ I.....	Histoire naturelle des médicaments.
COUTIERE, O. ✱, ☉ I.....	Zoologie.
GRIMBERT, ✱, ☉ I.....	Chimie biologique.
LEBEAU, O. ✱, ☉ I.....	Pharmacie chimique.
DELEPINE, O. ✱, ☉ I.....	Hydrologie et Hygiène.
GUERBET, ✱, ☉ I.....	Toxicologie.
BOUGAULT, ✱, ☉ I.....	Chimie analytique.
GORIS, ✱, ☉ I.....	Pharmacie galénique.
GUERIN, ✱, ☉ I.....	Botanique générale.
TASSILLY, ✱, ☉ I.....	Physique.

Doyen honoraire : M. H. GAUTIER, O. ✱, ☉ I.

Professeurs honoraires : MM. MOUREU, G. O. ✱, ☉ I., et A. VILLIERS, ✱, ☉ I.

CHARGÉS DE COURS

MM. DAMIENS, ✱, ☉ I..... Minéralogie.
MARC HONNORAT, ✱, ☉ I. Législation et Déontologie pharmaceutiques.
LUTZ, ✱, ☉ I..... Cryptogamie.

AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM. SOMMELET, ✱, ☉ I.	MM. HERISSEY, ✱, ☉ I.	MM. MASCRE, ☉ I.
DAMIENS, ✱, ☉ I.	DELABY, ✱, ☉ I.	FLEURY, ☉ I.
LUTZ, ✱, ☉ I.	PICON, ☉ I.	BACH, ☉ A.
LAUNOY, ✱, ☉ I.	FABRE, ☉ A.	

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. DEFACQZ, ✱, ☉ I.....	Chimie générale.
N.....	Chimie analytique.
SOUEGES, ☉ I.....	Micrographie.
LEROUX, ☉ I.....	Physique.
DEVAL, ☉ I.....	Microbiologie.
MM. les agrégés HERISSEY, ✱, ☉ I. ; DELA- BY, ✱, ☉ A. ; PICON, ☉ I.....	Chargés des travaux généraux de 4 ^e année.

Bibliothécaire en Chef ; M. BEAULIEUX, ☉ I.

A MON PRESIDENT DE THESE
MONSIEUR LE PROFESSEUR TASSILLY
CHEVALIER DE LA LÉGION D'HONNEUR

Hommage respectueux.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR AGREGE FABRE

Hommage respectueux et reconnaissant.

A MES PARENTS

Témoignage de vive affection.

A MES MAITRES

Hommage respectueux et reconnaissant.

A MES AMIS

Témoignage d'affectueuse sympathie.

INTRODUCTION

Quand on veut faire l'analyse rapide d'une substance en suspension ou dissoute dans un liquide, on peut utiliser les propriétés optiques de la solution étudiée et établir une méthode de dosage basée, pour un liquide hétérogène, sur la manière dont la matière en suspension diffuse ou absorbe la lumière, on fait alors de la néphélémétrie ou de la diaphanométrie ; pour un liquide homogène sur la couleur que présente une certaine épaisseur de la solution convenablement éclairée (colorimétrie).

On peut ramener l'analyse de certaines solutions vraies (non troubles) au cas précédent en ajoutant au liquide examiné un corps qui produit la précipitation de l'élément à doser. De même, sont rendues justiciables d'une analyse colorimétrique, des solutions incolores additionnées d'un réactif convenable (réaction colorée).

Ces méthodes employées depuis longtemps en chimie analytique rendent chaque jour plus de services en physiologie et en médecine pour rechercher de petites quantités d'une substance renfermée dans un liquide biologique (dosage de l'albumine dans le liquide céphalo-rachidien, des alcaloïdes dans l'urine au cours de l'élimination de certains médicaments), et remplacent assez souvent des procédés classiques d'analyse moins commodes ou moins précis (dosage opacimétrique des émulsions bactériennes Vlès (1), repérage photométrique des sérums sanguins normaux ou pathologiques par les réactions de Vernes (2)).

Les méthodes colorimétriques et néphélémétriques, utiles dans bien des cas, presque indispensables quand il s'agit de solutions très diluées ne sont pas considérées généralement comme conduisant à des résultats très précis, cependant quelques auteurs citent des approximations qui doivent être bien rarement réalisées (erreur relative de 0,2 % pour des concentrations de l'ordre du millionième).

Le présent travail a pour but de mettre en évidence les différentes causes d'erreurs inhérentes à l'analyse optique des solutions troubles ou colorées et d'améliorer, si possible, les techniques employées.

La partie théorique comprend une étude générale des méthodes et des appareils néphélométriques et diaphanométriques et quelques indications seulement sur les dosages colorimétriques, bien exposés dans un grand nombre de traités de chimie analytique.

La partie expérimentale consiste dans un essai de néphélométrie et de colorimétrie photographiques réalisées au moyen d'un appareil original et appliquées à des solutions aqueuses diluées de quelques substances utilisées en pharmacie et en médecine et dans la comparaison des résultats obtenus, pour ces solutions, en utilisant, soit l'œil (échelle des types, colorimétrie, spectrophotométrie) soit la plaque photographique.

Ce travail a été exécuté au laboratoire de physique générale de la Faculté des Sciences de Marseille à laquelle j'ai été attaché pendant dix années et il est de mon devoir de remercier M. le professeur Houllévigüe pour avoir mis à ma disposition les moyens de travail appropriés.

M. le professeur Tassilly et M. le professeur agrégé Fabre, de la Faculté de Pharmacie de Paris, m'ont fait l'honneur de s'intéresser à mes travaux en m'apportant le précieux appui de leurs conseils. Qu'il me soit permis de leur adresser l'expression de ma très vive reconnaissance.

PARTIE THÉORIQUE

ÉTUDE GÉNÉRALE DES MÉTHODES ET APPAREILS NÉPHÉLÉ MÉTRIQUES DIAPHANOMÉTRIQUES ET COLORIMÉTRIQUES

La néphélémétrie et la diaphanométrie consistent, on l'a vu, dans la détermination photométrique de la quantité de matière tenue en suspension par les solutions troubles. Mais l'utilisation de tels procédés de dosage nécessite généralement l'étude préalable détaillée des propriétés optiques des liquides à analyser. On doit donc, dans l'exposé des méthodes néphélémétriques et diaphanométriques, considérer deux points de vue : 1° La relation qui existe entre la constitution d'un milieu trouble et ses propriétés optiques (bases physiques de la néphélémétrie et de la diaphanométrie) ; 2° l'ensemble des procédés photométriques employés pour mesurer les quantités de lumière émise ou transmise par un milieu trouble déterminé.

On ne s'occupera ici que de la première partie du sujet. On étudiera ensuite les appareils et les méthodes néphélémétriques, diaphanométriques et colorimétriques. On discutera en dernier lieu les résultats fournis par ces différents procédés de dosage optique des solutions.

CHAPITRE PREMIER

BASES PHYSIQUES DE LA NÉPHÉLÉMÉTRIE ET DE LA DIAPHANOMÉTRIE (*)

I. — Définition expérimentale du milieu trouble

C'est un milieu transparent doué des propriétés fondamentales suivantes. Quand un faisceau de lumière blanche traverse le milieu il y laisse une trace visible grâce à la lumière émise latéralement, comme un faisceau lumineux entrant dans une chambre obscure qui contient des poussières en suspension. Mais dans le cas du milieu trouble, la région diffusante a généralement une apparence parfaitement homogène et la lumière diffusée est polarisée rectilignement et de couleur bleuâtre.

La lumière transmise à travers le milieu trouble est complémentaire de la lumière émise, c'est-à-dire de couleur rougeâtre. Si on observe, sans précautions spéciales, un milieu trouble éclairé par de la lumière blanche, on reçoit, à la fois, de la lumière émise bleuâtre et de la lumière transmise rougeâtre ; on dit que le milieu trouble est opalescent.

Les phénomènes d'opalescence sont un cas particulier de la diffusion de la lumière par les milieux troubles ou phénomène de Tyndall (Tyndall, physicien anglais qui a contribué à développer l'optique des milieux troubles) (3).

La relation qui existe entre l'émission sélective du milieu et son absorption montre que la lumière émise est simplement détournée du faisceau incident et ne résulte pas, comme dans les phénomènes de fluorescence et de phosphorescence, d'une transformation des radiations incidentes. En effet, si la lumière incidente est monochromatique, la

(*) Voir aussi F. RIMATTEI, *L'optique des milieux troubles*, Revue Médicale de France et des Colonies, 1926, n° 1, p. 13.

lumière émise latéralement est identique à la lumière incidente (*) comme composition.

On connaît un très grand nombre de milieux troubles gazeux, liquides ou solides. Notre atmosphère est depuis longtemps considérée comme un milieu trouble. Les belles expériences de Cabannes (4), de Strutt (5), de Fowle et Abbot (6), montrent à l'évidence que la couleur bleue du ciel et la polarisation atmosphérique sont dues à la lumière du soleil diffusée par les gaz de l'air et par des particules plus ou moins ténues en suspension dans l'atmosphère. L'action de ces particules complique ici le phénomène fondamental qui est la diffusion de la lumière par les fluides purs.

Certaines fumées, des vapeurs en voie de condensation sont fortement opalescentes.

Ce sont surtout les milieux troubles liquides qui sont étudiés en diaphanométrie et en néphélémétrie : solutions où apparaît lentement un précipité, émulsions diverses, solutions colloïdales, corps purs et mélanges binaires ou ternaires au voisinage de leur état critique. Même très loin du point critique, les liquides apparemment les plus limpides diffusent de la lumière : il n'y a pas de fluides optiquement vides.

Enfin des phénomènes analogues s'observent dans des corps transparents solides : verres opalins, verres à l'or, au cuivre, etc... Mais ici, comme pour les solutions colloïdales des métaux et quelques autres milieux troubles, les propriétés optiques sont assez différentes de celles indiquées plus haut ; en particulier l'émission et l'absorption ne présentent pas les mêmes relations entre elles et la lumière transmise n'est généralement pas complémentaire de la lumière émise.

II. — Constitution des milieux troubles naturels

Un milieu trouble éclairé nous offre une plage lumineuse sans discontinuités, mais il est facile de se convaincre que cette homogénéité apparente cache une constitution hétérogène.

Suivons en effet l'évolution du milieu trouble constitué par une solution très étendue d'azotate d'argent additionnée de quelques gouttes d'acide chlorhydrique. Si les liquides bien mélangés sont placés dans un vase en verre qu'on expose à la lumière du jour, en observant de manière à recevoir la lumière latérale, on voit apparaître presque tout de suite une lueur bleuâtre qui envahit tout le liquide ; puis le phénomène change d'aspect : la lumière émise devient plus intense et prend une teinte blanchâtre et finalement on constate le dépôt au fond du vase d'un précipité

(*) Dans la diffusion des rayons X par la matière, on peut observer des rayons X diffusés dont la longueur d'onde diffère des rayons X incidents (Effet Compton) (7). Un phénomène analogue (Effet Raman) vient d'être découvert pour le cas de la lumière visible (Raman (8), Cabannes et Daure (9), Fabry (10)).

blanc de chlorure d'argent. L'examen microscopique du liquide blanchâtre montre des grains de chlorure d'argent en suspension dans un fluide homogène. Quand la sédimentation du précipité est complète, c'est-à-dire quand le liquide étudié ne contient presque plus de grains de chlorure d'argent, la lumière émise latéralement est très faible. Dans ces conditions on peut considérer la diffusion de la lumière par la solution trouble comme une conséquence directe de l'hétérogénéité de cette solution : la lumière émise latéralement étant diffractée par les particules de chlorure d'argent dont les propriétés optiques diffèrent de celles du liquide générateur.

Le même raisonnement s'applique aux teintures pharmaceutiques qui précipitent par addition d'eau et aux émulsions plus ou moins stables comme le lait, dont l'élément diffusant principal, le beurre, peut être facilement séparé par centrifugation.

En modifiant convenablement les procédés d'observation, il est possible de prouver la constitution hétérogène de milieux troubles dont les éléments diffusants excessivement petits échappent à l'œil, même armé d'un puissant microscope. Prenons par exemple un cube de verre au cuivre, solide d'un beau rouge qui est, en apparence, d'une limpidité et d'une homogénéité parfaites. Au lieu de le regarder par transparence, éclairons-le fortement en condensant la lumière incidente dans une région dont les dimensions sont de l'ordre du micron ; puis recevons dans un microscope de grossissement moyen la lumière émise latéralement par la région étudiée. Nous apercevrons alors brillant sur un fond sombre comme des étoiles dans un beau ciel nocturne les particules qui colorent notre verre rouge.

Dans ce mode spécial d'observation appelé ultramicroscopie, l'œil peut être impressionné par la faible quantité de lumière émise par un nombre limité de particules, dont les dimensions sont quelquefois de l'ordre du millionième de millimètre, parce que la lumière diffusée n'est plus noyée, comme pour l'examen microscopique ordinaire, dans le faisceau lumineux qui éclaire la préparation. L'expérimentateur qui utilise un ultramicroscope se trouve un peu dans la situation de l'observateur qui du fond d'un puits aperçoit les astres en plein jour.

L'ultramicroscope nous fait connaître simplement l'existence des particules du verre au cuivre, mais ne nous renseigne pas exactement sur leur forme ou leur taille ; il ne fournit pas, comme le microscope ordinaire, l'image des objets observés, au sens de l'optique géométrique ; ce n'est pas un supermicroscope, c'est une application directe de la diffusion de la lumière par les milieux troubles.

Siendentopf et Zsigmondy (11) en appliquant pour la première fois l'ultra-microscope à l'étude des verres colorés et de certaines solutions ont démontré d'une manière irréfutable la constitution hétérogène des colloïdes solides ou liquides.

III. — Théories relatives aux milieux troubles

Par les exemples qui précèdent, on comprend aisément l'importance de l'optique des milieux troubles ; il est malheureusement plus difficile d'expliquer les lois qui ont conduit à de si remarquables résultats.

Il existe un grand nombre de théories des milieux troubles ; ces théories, pour être complètes, doivent atteindre un double but : expliquer les propriétés optiques des systèmes étudiés et faire découvrir leur constitution intime.

Un milieu trouble est un milieu hétérogène ou à propriétés physiques discontinues et la lumière diffusée provient de la lumière incidente diffractée par les particules qui constituent le milieu trouble. On trouvera donc des théorèmes de diffraction à la base de l'optique des milieux troubles. La difficulté du problème réside dans ce fait fondamental : les mathématiques sont en général impuissantes à déterminer les propriétés optiques d'un milieu trouble à particules assez grandes pour se prêter à un examen direct (observation au microscope), de sorte que, si on veut appliquer le calcul aux milieux troubles naturels, il faut faire des hypothèses sur la forme, la taille, les propriétés physiques, l'arrangement des éléments diffusants. Ce ne sera donc qu'après avoir légitimé, par l'expérience, les hypothèses utilisées qu'on pourra se servir de la néphélémétrie ou de la diaphanométrie pour en déduire la constitution intime d'un milieu trouble déterminé ou pour instituer une méthode générale de dosage.

1° THÉORIE ÉLÉMENTAIRE (MILIEU TROUBLE IDÉAL)

A Lord Rayleigh (12) revient l'honneur d'avoir donné, il y a environ cinquante ans, une solution complète du problème dans le cas simple suivant que nous désignerons par l'expression : Cas du « milieu trouble idéal ».

A) Hypothèses fondamentales

Considérons avec Lord Rayleigh un milieu transparent homogène, isotrope d'indice μ dans lequel se trouvent distribuées des particules transparentes homogènes et isotropes qui sont des sphères dont le rayon est petit par rapport à la longueur d'onde de la lumière qui traverse le milieu. Ces sphères ont un indice μ' peu différent de μ , et elles peuvent se mouvoir les unes par rapport aux autres, les déplacements relatifs

étant de plusieurs longueurs d'onde dans un intervalle de temps inférieur au dixième de seconde. La perméabilité du milieu est constante et on néglige les phénomènes de dispersion.

B) Résultats mathématiques

Supposons qu'un faisceau parallèle de lumière naturelle monochromatique de longueur d'onde λ , traverse le milieu. Lord Rayleigh calcule d'abord l'effet produit sur le faisceau par une seule particule qu'on suppose immobile au point O du milieu, qu'on choisit comme origine des

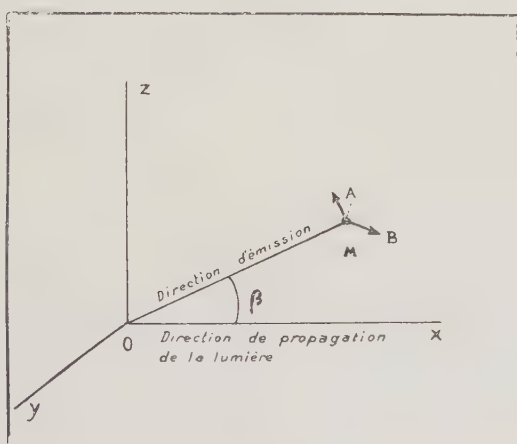


FIGURE 1.

coordonnées ; puis il déduit des formules obtenues l'intensité et l'état de polarisation de la lumière émise latéralement par un volume déterminé du milieu, ainsi que le coefficient d'absorption de ce milieu.

L'effet d'une particule isolée est trouvé en admettant que, sous l'influence de la lumière qui traverse le milieu, la particule O se comporte comme un petit résonateur et envoie dans toutes les directions des vibrations de même période que les vibrations lumineuses incidentes.

Dans une direction OM (définie par le point M du milieu tel que OM soit grand par rapport à λ) faisant avec la direction Ox du faisceau incident l'angle $MOx = \beta$, la lumière émise, polarisée rectilignement, est constituée par deux composantes : l'une MA perpendiculaire en M (fig. 1) ; au plan, MOx a pour intensité I, l'autre MB perpendiculaire en M à OM, est située dans le plan MOx et a pour intensité i . Le calcul donne :

$$(1) \quad \frac{I+i}{E_o} = \left(\frac{\mu'^2 - \mu^2}{\mu^2} \right)^2 \frac{\pi^2 V^2}{2\lambda^4} (1 + \cos^2 \beta)$$

$$(2) \quad \rho = \frac{i}{I} = \cos^2 \beta$$

E_o éclaircissement produit par le faisceau incident en O sur un plan normal à la direction de propagation Ox.

Le rapport ρ s'appelle *dépolarisation* de la lumière émise latéralement ; on donne assez souvent à la place de ce rapport la quantité P définie par l'équation

$$(3) \quad P = 100 \frac{1 - \frac{i}{I}}{1 + \frac{i}{I}} = 100 \frac{1 - \cos^2 \beta}{1 + \cos^2 \beta}$$

qu'on appelle *pourcentage* de la lumière polarisée pour la direction OM.

L'effet de plusieurs particules mobiles s'obtient en considérant les éléments diffusants comme des sources indépendantes de lumière, c'est-à-dire en prenant comme intensité de la lumière émise par un ensemble de particules la somme des intensités dues à chacune d'elles. Si on suppose qu'il y a n particules identiques par unité de volume, l'action diffusante exercée par l'unité de volume du milieu au point O, est caractérisée dans la direction OM par la relation :

$$(1') \quad \frac{I+i}{E_o} = n \left(\frac{\mu'^2 - \mu^2}{\mu^2} \right)^2 \frac{\pi^2 V^2}{2\lambda^4} (1 + \cos^2 \beta)$$

qui ne diffère de l'expression (1) que par le facteur n . Les formules (2) et (3) s'appliquent au cas de plusieurs particules sans changement.

Enfin Lord Rayleigh calcule le coefficient d'absorption du « milieu trouble idéal » en supposant que l'affaiblissement de la lumière transmise est dû simplement à la diffusion latérale et non à une absorption à l'intérieur des particules diffusantes (celles-ci étant parfaitement transparentes). On obtient les formules :

$$(4) \quad E = E_o e^{-\alpha x}$$

avec

$$(5) \quad \alpha = n \left(\frac{\mu'^2 - \mu^2}{\mu^2} \right)^2 \frac{8\pi^3}{3\lambda^4} V^2$$

Dans ces formules, E_0 représente, comme plus haut, l'éclairement produit par le faisceau incident en O sur un plan normal à la direction de propagation Ox , E l'éclairement sur un plan parallèle au premier, après que la lumière a traversé une épaisseur x du milieu trouble, α est donc le coefficient cherché, la lettre e désignant la base des logarithmes népériens.

C) *Interprétation des formules*

Ainsi la théorie de Lord Rayleigh permet de calculer simplement et complètement les propriétés optiques d'un « milieu trouble idéal ».

On peut résumer de la manière suivante les résultats obtenus :

Quand la lumière incidente est de la lumière naturelle, la lumière émise latéralement est partiellement ou totalement polarisée rectilignement mais jamais elliptiquement.

La proportion P en pour cent de lumière polarisée est donnée par la relation

$$P = 100 \frac{1 - \cos^2 \beta}{1 + \cos^2 \beta}$$

dans laquelle β désigne, comme précédemment, l'angle que fait la direction d'émission avec la direction de la lumière incidente.

Les variations de P en fonction de β sont représentées par la courbe ci-dessous (fig. 2) :

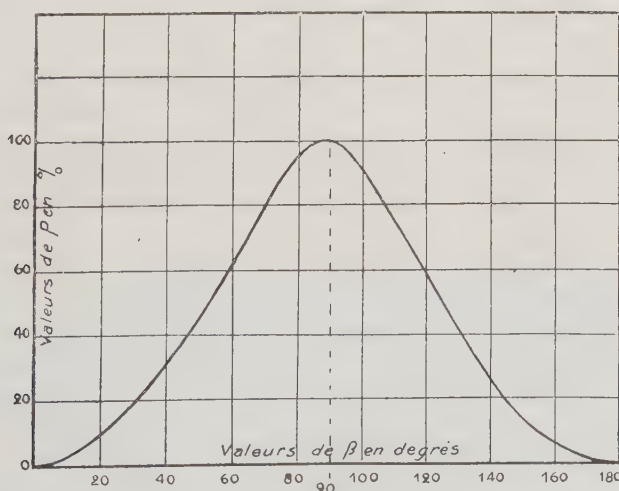


FIGURE 2.

A 90° du rayon incident ($\beta = 90^\circ$) la lumière émise est totalement polarisée (le plan de polarisation de la lumière incidente étant déterminé par la direction de visée et la direction de la lumière incidente).

L'intensité de la lumière émise dans une direction donnée autre que la direction de la lumière incidente, varie en raison inverse de la quatrième puissance de la longueur d'onde (loi de Lord Rayleigh).

En effet l'expression que nous avons trouvée pour l'intensité de la lumière émise suivant OM par l'unité de volume du milieu trouble idéal au point O peut se mettre sous la forme algébrique simple

$$I + i = K\lambda^{-4}$$

dans laquelle K est une constante dans les conditions ci-dessus mentionnées.

La courbe ci-dessous obtenue (fig. 3) en portant en abscisse la longueur d'onde exprimée en millimicrons et en ordonnées les valeurs de $10^{13} \lambda^{-4}$

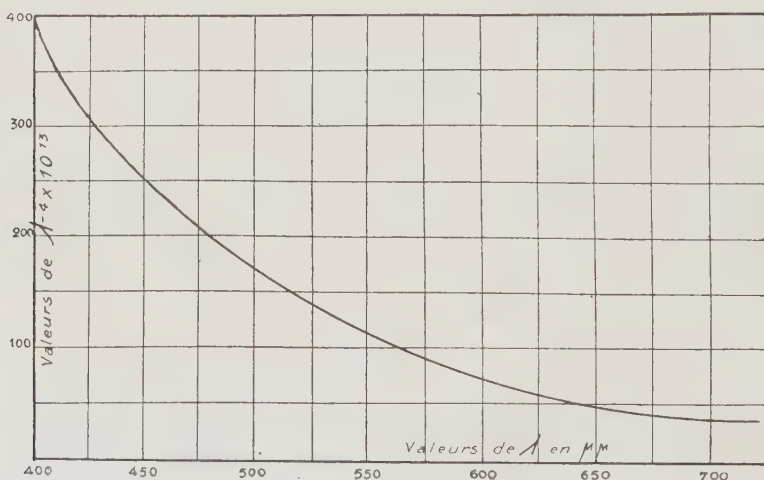


FIGURE 3.

montre l'importance capitale de la longueur d'onde dans le phénomène de la diffusion de la lumière et fait comprendre pourquoi, dans le cas où la lumière incidente est de la lumière blanche naturelle, la lumière émise est beaucoup plus riche en radiations de courte longueur d'onde qu'en radiations jaunes ou rouges ; la lumière émise latéralement par le « milieu trouble idéal » sera de couleur bleue ou violette.

De la loi d'absorption trouvée $E = E_0 e^{-\alpha x}$ où α désigne le coefficient d'absorption calculé plus haut et x l'épaisseur traversée par la

lumière qui éclaire le milieu trouble, on peut déduire la couleur de la lumière transmise, on voit sur le diagramme ci-dessous (fig. 4) ce que devient la composition de la lumière blanche incidente quand elle a traversé des épaisseurs du « milieu trouble idéal » qui sont entre elles comme 1, 2, 4, 8, 16 et 32. On porte en abscisses les valeurs de la longueur d'onde et en ordonnées la proportion de lumière transmise. Les chiffres placés à côté des différentes courbes indiquent l'épaisseur correspondant à l'absorption représentée par la courbe.

Sur la figure 4 on constate que la radiation 750 $\mu\mu$ n'a presque pas été absorbée tandis que la radiation 400 $\mu\mu$ a perdu plus de 80 % de la valeur qu'elle avait dans la lumière incidente dont toutes les radiations sont supposées avoir la même intensité.

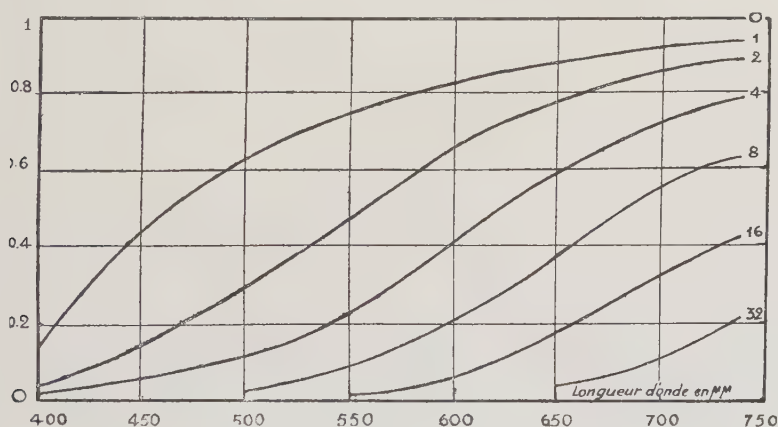


FIGURE 4.

Pour une épaisseur seize fois plus grande les radiations violettes, bleues et vertes n'existent pour ainsi dire plus dans la lumière transmise qui devient de plus en plus rouge.

Ainsi notre « milieu trouble idéal » a les propriétés essentielles des milieux troubles naturels. La théorie exposée ci-dessus due entièrement à Lord Rayleigh fournit une explication remarquable des propriétés optiques présentées par certains milieux troubles naturels ; en particulier Cabannes a démontré par des expériences de laboratoire que les formules de Lord Rayleigh s'appliquaient exactement à un gaz comme l'argon dont les molécules ont une symétrie qui ne diffère pas sensiblement de celle de la sphère. Pour des gaz comme l'azote et l'oxygène Cabannes a modifié les formules de Lord Rayleigh en tenant compte de l'anisotropie des molécules, anisotropie qui se manifeste principalement par une certaine

dépolarisation de la lumière diffusée à 90° de la direction de propagation de la lumière incidente ($\rho_{\frac{\pi}{2}}$ est différent de zéro pour ces gaz). La formule fondamentale de Lord Rayleigh devient alors en posant $\rho_{\frac{\pi}{2}} = \rho$

$$\frac{I+i}{E_0} = \frac{1}{2} \frac{\pi^2}{\lambda^4} \left(\frac{\mu^2-1}{n} \right)^2 \times \frac{6(1+\rho)}{6-7\rho}$$

μ désigne l'indice de réfraction du gaz, n le nombre de molécules par centimètre cube. Nous désignerons la théorie inventée par Lord Rayleigh par l'expression « théorie élémentaire des milieux troubles ».

2° GÉNÉRALISATION DE LA THÉORIE ÉLÉMENTAIRE DES MILIEUX TROUBLES

Il s'en faut de beaucoup que le calcul nous renseigne sur tous les milieux troubles naturels comme il le fait pour les gaz parfaits. Qu'il s'agisse d'émulsions, de précipités ou de solutions colloïdales, les hypothèses simplificatrices de la théorie ci-dessus exposée ne sont généralement pas applicables et l'analyse mathématique des phénomènes se heurte à des difficultés souvent insurmontables. On peut cependant atteindre mathématiquement un certain nombre de milieux troubles naturels en refaisant les calculs de la théorie élémentaire sans y introduire toutes les simplifications relatives au « milieu trouble idéal ».

Je rappellerai brièvement, dans ce qui va suivre, quelques-uns des résultats obtenus dans ces vingt dernières années par une pléiade de physiciens qui se sont occupés de ce difficile problème : Lord Rayleigh père et fils, (*the late and the present* Lord Rayleigh), G. Mie (13), Maxwell-Garnett (14), Gans (15), Vessot-King (16), H. Lorentz (17), Smoluchowski (18), Einstein (19), Ornstein (20), Cabannes (21), Rocard (22), Raman (23), Ramanathan (24), etc.

A) Effet de la taille des particules (sphères transparentes)

Considérons un milieu trouble constitué par des sphères identiques, transparentes, agissant comme des sources indépendantes de lumière, etc., en somme un milieu trouble auquel on peut appliquer toutes les hypothèses relatives au « milieu trouble idéal », sauf une : le rayon des sphères n'est plus petit par rapport à la longueur d'onde λ de la lumière employée.

Lord Rayleigh montre que la quantité, la composition et l'état de polarisation de la lumière émise latéralement par un tel milieu (éclairé par de la lumière blanche naturelle) diffèrent sensiblement des grandeurs correspondantes du « milieu trouble idéal ». Ainsi pour l'état de

polarisation on trouve qu'il existe des directions d'émission pour lesquelles la lumière n'est pas polarisée (points neutres), que le maximum de polarisation peut s'observer non plus à 90° des rayons incidents, mais dans une direction qui dépend du rayon des sphères, etc.

Deux conclusions intéressantes sont à retenir : tant que les sphères ont un rayon inférieur à $\frac{\lambda}{2\pi}$ le milieu trouble considéré se comporte comme un « milieu trouble idéal » ; il en est de même pour le cas de particules diffusantes sphériques de rayon égal ou supérieur à la longueur d'onde de la lumière employée, à condition que la différence des indices de réfraction des particules et du milieu environnant soit très petite. Nous avons donc deux moyens de transformer un milieu trouble à grosses particules sphériques en un « milieu trouble idéal » ; l'éclairer par une lumière (infra-rouge) dont la longueur d'onde est au moins dix fois plus grande que le rayon des particules, ou bien placer ces particules (supposées insolubles et inaltérables) dans un liquide transparent convenable.

Lord Rayleigh a mis en évidence expérimentalement la première conclusion et précisé ainsi de deux façons différentes (calcul et observation) les limites d'application de la « théorie élémentaire des milieux troubles » en étudiant les aspects présentés par un précipité de soufre en train de se sédimenter et qu'on éclaire successivement avec de la lumière bleue et rouge.

J'ai opéré d'une manière analogue sur des solutions alcooliques d'anéthol troublées par l'eau et maintenues opalescentes par un chauffage convenable, et j'ai pu déterminer approximativement l'ordre de grandeur des éléments diffusants dans les conditions de l'expérience, ce qui présente un certain intérêt au point de vue de la théorie de l'opalescence critique. Il y a donc avantage à s'appuyer sur la théorie dans l'étude pratique des milieux troubles ; les mathématiques ne donnent pas toujours la solution complète du problème mais fournissent souvent des indications précieuses et permettent d'instituer des expériences rationnelles.

Les mêmes remarques peuvent être faites à propos des beaux développements apportés à la théorie de Lord Rayleigh par G. Mie, qui a considéré un milieu trouble à particules sphériques métalliques en faisant intervenir dans les calculs la taille et la nature des particules.

B) Effet de la taille et de la nature des particules diffusantes (sphères métalliques)

Dans le but d'expliquer les propriétés si curieuses des solutions colloïdales des métaux (or bleu, or rouge), Mie, reprenant les calculs de Lord Rayleigh et de Maxwell-Garnett, tient compte des phénomènes de dispersion, qui ne sont plus négligeables pour les particules métalliques, et de l'énergie transformée en chaleur à l'intérieur des particules (absorption pure) ; il suppose la perméabilité du milieu constante et admet que l'effet de n particules identiques s'obtient en multipliant par n le résultat relatif à une seule particule.

En limitant l'investigation mathématique au spectre visible, Mie arrive aux résultats suivants :

a) *Etat de polarisation de la lumière émise latéralement.* — Il ne diffère pas de celui relatif « au milieu trouble idéal » tant que le rayon

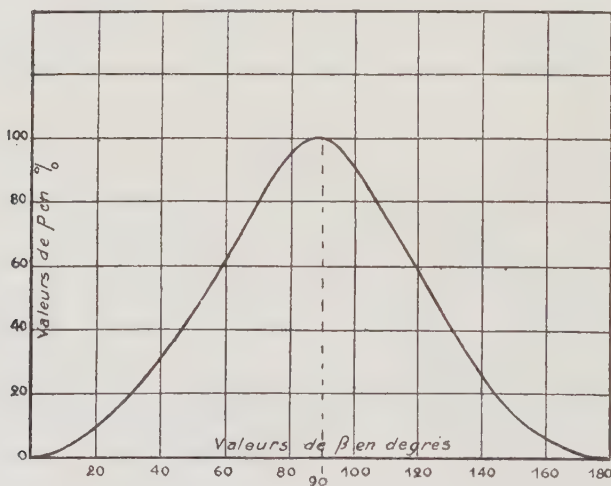


FIGURE 5.

des sphères métalliques reste inférieur à $40 \mu\mu$, la lumière incidente étant de la lumière verte de longueur d'onde $\lambda = 550 \mu\mu$. Cela résulte immédiatement de l'examen de la courbe ci-dessus (fig. 5) obtenue en portant en abscisses l'angle d'émission et en ordonnées le pourcentage P de lumière polarisée contenue dans la lumière diffusée dans une direction donnée.

Cette courbe ne diffère pas de la courbe calculée par Lord Rayleigh dans le cas des particules sphériques transparentes de rayon petit par rapport à la longueur d'onde de la lumière incidente.

Pour des rayons des particules supérieurs à $40\ \mu\mu$, on voit sur les deux diagrammes suivants (fig. 6 et 7) comment sont modifiées les conditions d'émission. Pour $r = 160\ \mu\mu$ on a :

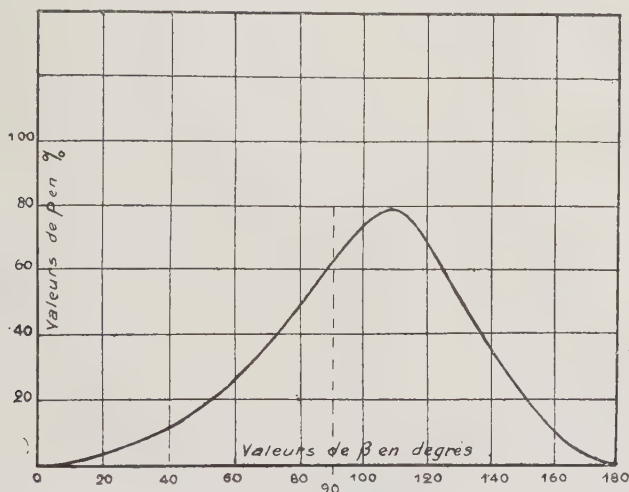


FIGURE 6.

et pour $r = 180\ \mu\mu$:

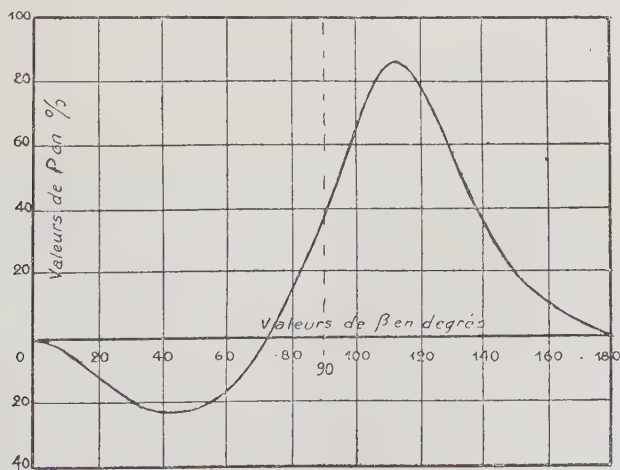


FIGURE 7.

Sur le premier on voit le déplacement et la diminution du maximum de polarisation.

Sur le deuxième, l'existence de points neutres.

b) *Emission totale des sphères métalliques.* — Si dans les phénomènes de polarisation la nature des particules paraît jouer un rôle moins important que la forme et la taille il n'en est plus de même en ce qui concerne l'émission et l'absorption sélectives du milieu trouble à particules sphériques.

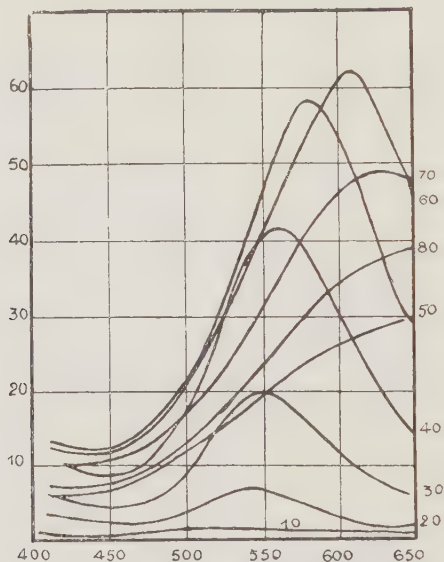


FIGURE 8.

Emission totale du milieu trouble.

Pour caractériser l'émission sélective Mie calcule une quantité R (*) proportionnelle à la quantité totale d'énergie émise par la particule en fonction de la longueur d'onde de la lumière incidente et du rayon de la particule en admettant que l'énergie transportée par l'unité de surface de l'onde incidente est dans tous les cas égale à l'unité. La représentation graphique des résultats est donnée ci-dessus (fig. 8). On a porté en abscisses les longueurs d'onde exprimée en $\mu\mu$ et en ordonnées les valeurs de R . Les chiffres placés à côté des courbes représentent le rayon des sphères métalliques, exprimé en $\mu\mu$.

(*) D'après Mie, R est le rayonnement total envoyé par un mm^3 d'une solution dont la concentration 10^{-6} (un mm^3 d'or par litre) et en vérité un pour mille de la (force) du faisceau incident tombant sur 1 mm^2 .

Ces courbes possèdent en général un maximum (c'est le maximum d'émission totale) dont la position et la grandeur dépendent à la fois de la longueur d'onde incidente et du rayon de la particule.

c) *Absorption totale et absorption pure.* — L'absorption totale d'un milieu trouble à particules métalliques se compose de deux parties : l'absorption due à la diffusion latérale qui peut se calculer en tenant compte des résultats relatifs à l'émission totale, l'absorption pure due

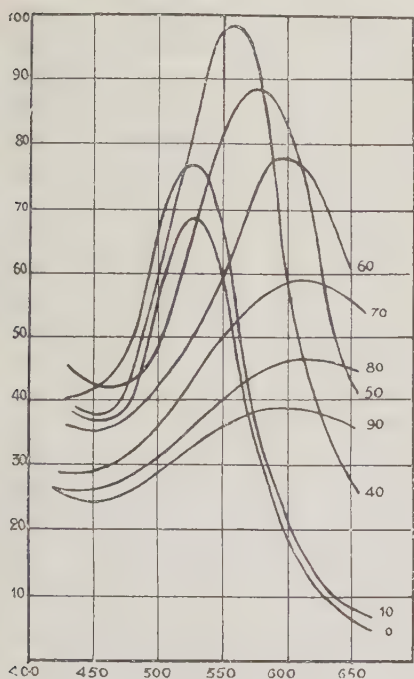


FIGURE 9.

Absorption totale.

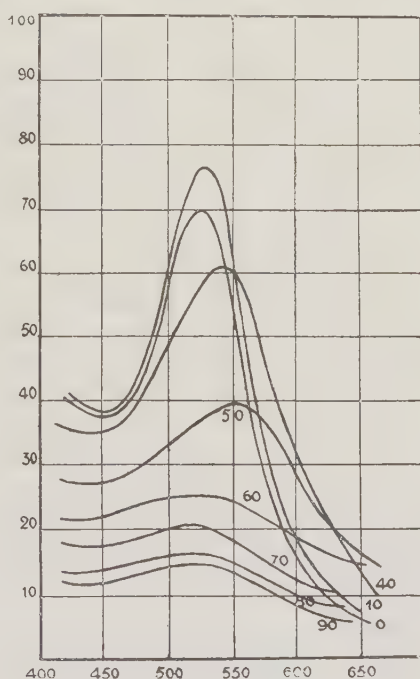


FIGURE 10.

Absorption pure.

à la transformation d'une partie de l'énergie incidente en chaleur à l'intérieur des particules. Mie calcule les deux absorptions et les courbes ci-après (fig. 9 et 10) permettent de comparer facilement l'importance relative, suivant la valeur du rayon des particules, des facteurs qui règlent l'absorption totale du milieu trouble.

On a porté ici en abscisses les longueurs d'onde exprimées en $\mu\mu$ et en ordonnées la perte d'intensité pour 1000 du faisceau incident quand il a traversé un millimètre d'une solution d'or renfermant un millimètre cube d'or par litre d'eau. Les chiffres placés à côté des courbes désignent comme précédemment le rayon en $\mu\mu$ des sphérules d'or.

On constate sur ces courbes que pour des particules sphériques dont le rayon est égal ou supérieur à $50 \mu\mu$ l'absorption pure intervient peu pour déterminer la composition de la lumière transmise à travers le milieu trouble. Comme le fait remarquer Mie « les grosses particules sont opaques pour toutes les radiations ».

Au contraire pour des sphérules de rayon égal ou inférieur à $10 \mu\mu$ c'est la perte par absorption pure qui l'emporte sur la perte par diffusion latérale.

Les travaux de Mie constituent une remarquable généralisation de la « théorie élémentaire » des milieux troubles. Des expériences très soignées de Steubing (25) ont confirmé en grande partie les conclusions théoriques exposées ci-dessus. Il n'y a pas toujours une concordance parfaite entre les résultats de l'expérience et les données fournies par le calcul, mais il ne faut pas trop s'en étonner parce qu'il n'est pas sûr du tout que les particules d'or soient des sphères. Steubing pense que ces particules ont une forme voisine de celle de l'octaèdre régulier.

Quoi qu'il en soit, en généralisant la théorie de Lord Rayleigh, Mie a mis un terme aux longues discussions relatives à la couleur de certaines solutions colloïdales et facilité l'interprétation rationnelle des phénomènes optiques complexes présentés par ces solutions.

C) *Influence de la forme des particules*

Il est infiniment probable que, dans bien des cas, les particules diffusantes des milieux troubles naturels ont des formes tout à fait irrégulières. Mais il arrive aussi que les particules étudiées ont une forme qui se rapprochent d'un solide régulier, sphère ellipsoïde, etc... L'exemple de Steubing montre qu'il y a grand intérêt dans ce cas, pour l'expérimentateur, à posséder des données théoriques. Gans (26) a complété les calculs de Mie relatifs à la sphère en traitant le cas des ellipsoïdes petits par rapport à la longueur d'onde de la lumière employée et fourni une explication des propriétés optiques des milieux troubles à particules allongées ; il a tenu compte de la nature des particules et, un peu plus tard, de l'action mutuelle de ces particules. Les résultats relatifs à l'état de polarisation de la lumière émise montrent l'influence notable de la forme des particules dans la polarisation par diffraction.

D) *Effet de self illumination*

Les résultats de Mie et ceux de Rayleigh ont été obtenus en supposant que les particules éclairées du milieu trouble se comportent comme des sources indépendantes de lumière. Cette hypothèse n'est admissible que

si la matière qui constitue le trouble est assez diluée. On peut d'ailleurs vérifier expérimentalement si cette dernière condition est réalisée en mesurant la lumière émise latéralement, dans une direction donnée par un volume déterminé des milieux troubles obtenus en diluant d'une manière connue le liquide trouble soumis à l'analyse optique. Si l'intensité de la lumière émise latéralement varie proportionnellement à la concentration il est permis de négliger l'action mutuelle des particules.

Généralement les particules diffusantes sont assez rapprochées les unes des autres ; les ondes émises par les différentes particules interfèrent entre elles et l'intensité résultante est plus petite que la somme des intensités dues à chacun des éléments qui diffusent la lumière. C'est ce qu'on appelle l'effet de *self illumination* qui se produit généralement dans les solides transparents et dans les fluides purs nettoyés optiquement et assez loin de leur point critique, milieux troubles pour lesquels Langevin (27) admet une distribution régulière des éléments diffusants (molécules) qui fait que les ondes émises en différents points de milieu se compensent, par superposition, dans toute direction autre que celle de la propagation régulière.

Cette compensation qui n'est jamais parfaite, puisque tous les corps transparents diffusent de la lumière, est de moins en moins réalisée quand la distribution des molécules est soumise à des fluctuations conformes aux lois du hasard ; il en résulte alors une diffusion notable de la lumière incidente (opalescence des corps purs et des mélanges au voisinage de l'état critique). La diffusion de la lumière est le moyen le plus commode pour mettre en évidence l'existence des fluctuations de densité (et par suite d'indice de réfraction) des fluides dans des volumes de l'ordre de la longueur d'onde cube.

Dans la manière de voir de Langevin, la propagation ordinaire de la lumière apparaît comme un cas particulier de la diffusion par les milieux troubles.

Quand on ne veut pas se contenter des résultats qualitatifs ci-dessus mentionnés il faut entreprendre des calculs très difficiles. Les résultats obtenus, qui dépendent des hypothèses faites sur les forces de cohésion des éléments diffusants, ne sont pas toujours très concordants. En principe, la mesure de la quantité de lumière émise latéralement se ramène à la détermination d'un certain nombre de constantes physiques qui caractérisent le milieu étudié (indice de réfraction, coefficient de compressibilité, etc...). Les calculs sont bien développés dans le cas de l'opalescence des corps purs et des mélanges binaires au voisinage de l'état critique et de bonnes vérifications des formules trouvées ont été réalisées par Keesom (28), Zernicke (29), Fürth (30) et par Andant (31). Pour les liquides purs, des recherches expérimentales importantes ont été

faites par Cabannes et ses collaborateurs (32), par Martin et Lehmann (33), par Raman et Ramanathan (34), Rocard (35), etc. Il y a encore, comme pour les théories, quelques divergences entre les auteurs, mais dans l'ensemble les résultats sont satisfaisants.

3° CONCLUSION

Il résulte de tout ce qu'on vient de dire que l'optique des milieux troubles est une partie très délicate de la physique. Mais les résultats du calcul, bien qu'incomplets, peuvent être d'un grand secours dans l'étude des propriétés optiques des milieux troubles naturels, à condition d'utiliser judicieusement les données théoriques. Il faut pour cela, quand on veut analyser optiquement un milieu trouble, essayer de le rapprocher d'un des types calculés, en faisant un certain nombre d'essais préliminaires : étude de la polarisation de la lumière émise pour être renseigné sur la taille des particules si elles sont sphériques (comme dans une fine émulsion) ou sur leur forme s'il s'agit d'une solution colloïdale, ensuite la mesure de l'absorption et de l'émission sélectives fournira des indications sur la nature des particules diffusantes et sur le rôle de l'absorption pure. Enfin après cette étude faite parallèlement des différentes propriétés du milieu trouble, on pourra suivre les variations d'une importante propriété en fonction d'une des variables qui définissent le système : température, concentration, etc... Il n'est pas inutile non plus de voir comment évolue le système en fonction du temps. On arrivera ainsi à une connaissance du milieu trouble suffisante pour établir une méthode de dosage basée sur des formules qui, tout en étant empiriques, ne sont pas contradictoires avec la théorie, formules dont les limites d'emploi pourront être définies avec soin, en même temps que sera déterminée la précision de la méthode employée.

CHAPITRE II

METHODES DE MESURE ET APPAREILS

Les faits exposés dans la première partie de ce travail montrent qu'il est difficile et souvent même impossible de déterminer par le calcul la quantité de matière tenue en suspension par un milieu trouble déterminé à partir des propriétés optiques de ce milieu, de sorte que, pour doser une solution trouble, on doit de se contenter généralement d'appliquer un de deux procédés suivants :

1° On compare le milieu trouble à doser à une série de milieux troubles de même constitution et de titres connus, puis on déduit le résultat cherché par interpolation ;

2° On connaît suffisamment les propriétés du milieu trouble examiné pour pouvoir utiliser une formule empirique reliant le poids de substance à doser au coefficient d'absorption (diaphanométrie) ou au coefficient de diffusion (*) (néphélémétrie) du liquide étudié.

(*) Nous appelons *coefficient de diffusion* d'un milieu trouble le rapport $\sigma = \frac{(1+i)\frac{r}{2}}{E_0}$ de l'intensité lumineuse dans une direction normale à la direction des rayons incidents d'un cm^3 du milieu trouble à l'éclairement E_0 du plan normal aux rayons incidents au centre du volume considéré (la variation de E_0 à l'intérieur de ce volume étant supposée négligeable).

Pour un milieu trouble idéal contenant par cm^3 n particules sphériques identiques de volume V , on a :

$$(1) \quad \sigma = n \left(\frac{\mu'^2 - \mu^2}{\mu^2} \right)^2 \frac{\pi^2 V^2}{2\lambda^4}$$

et comme le *coefficient d'absorption* de ce même milieu est

$$(2) \quad \alpha = n \left(\frac{\mu'^2 - \mu^2}{\mu^2} \right)^2 \frac{8\pi^3 V^2}{3\lambda^4}$$

En divisant membre à membre (1) et (2), il vient :

$$(3) \quad \frac{\sigma}{\alpha} = \frac{3}{16\pi}$$

Le rapport $\frac{\sigma}{\alpha}$ est un invariant (indépendant de la concentration, de la température, etc.), qui caractérise d'une manière complète la distribution dans l'espace du rayonnement d'un milieu trouble idéal.

Dans un cas comme dans l'autre, l'établissement de la méthode de dosage comporte ordinairement deux termes : d'abord la mesure d'un certain nombre de grandeurs optiques au moyen d'un appareil approprié (photométrie des milieux troubles) ; ensuite la justification, par des épreuves de contrôle, de la correspondance établie entre les grandeurs optiques mesurées et l'analyse chimique de la solution trouble.

J'envisagerai successivement ces deux phases des dosages néphélémétriques et diaphanométriques. Dans la première partie relative à la photométrie des milieux troubles, je décrirai quelques types usuels de néphélémètres et de diaphanomètres et, dans la seconde, j'étudierai, sur des dosages types, quelques propriétés optiques des milieux troubles rencontrés fréquemment dans la pratique.

I. — Photométrie des milieux troubles

1° GÉNÉRALITÉS

Il s'agit de mesurer le rayonnement d'un milieu trouble convenablement éclairé. Comme récepteur on pourra utiliser soit l'œil (appareils visuels), soit un appareil transformant intégralement le rayonnement en chaleur (pile thermoélectrique, bolomètre, etc...), soit encore une plaque photographique (*).

Les appareils visuels sont presque exclusivement employés en néphélémétrie ou diaphanométrie. La pile thermoélectrique a effectivement servi à des dosages de solutions troubles, mais rarement. Il faut faire remarquer cependant que ce récepteur permet de prendre, pour éclairer le milieu, une source n'envoyant que des rayons infra-rouges dont la longueur d'onde peut être bien supérieure aux dimensions de particules diffusantes microscopiques, c'est-à-dire de particules qu'on peut étudier isolément en déterminant leur forme, leur taille et leurs propriétés optiques ; or le milieu à grosses particules microscopiques se comportant assez souvent vis-à-vis de la lumière infra-rouge comme un milieu trouble idéal vis-à-vis de la lumière visible, on peut vérifier ainsi, d'une manière complète, les théorèmes de diffraction relatifs aux milieux troubles.

La plaque photographique a été surtout employée dans un but théorique, mais elle est susceptible, on le verra plus loin, de rendre de grands services dans les dosages néphélémétriques ou diaphanométriques.

Je m'occuperai surtout des appareils visuels. Je dirai quelques mots de l'emploi de la pile thermoélectrique et je rappellerai pour terminer les principes de la photométrie photographique.

(*) On laisse de côté les autres méthodes de photométrie physique (cellule photoélectrique, cellules à sélénium).

2° APPAREILS VISUELS

A) *Classification, nomenclature*

Ce sont de véritables photomètres plus ou moins compliqués, plus ou moins précis.

On trouve donc dans les principaux néphélémètres et diaphanomètres les caractères généraux des photomètres visuels, savoir : 1° un dispositif produisant deux plages lumineuses contiguës fournies, l'une par le milieu trouble étudié, l'autre par une source de comparaison qui, dans les appareils précis est en général la source même qui éclaire le milieu trouble ; 2° un arrangement optique permettant d'affaiblir dans un rapport connu les sources à comparer, de manière à amener l'égalité des deux plages observées. Ces propriétés générales des photomètres visuels permettent de les classer d'une manière rationnelle (Fabry. *Leçons de photométrie*) (36).

Les néphélémètres et diaphanomètres visuels étant excessivement nombreux et n'ayant pas l'intention de faire une revue complète de ces appareils, mais simplement de mentionner quelques dispositifs courants, je ne suivrai pas rigoureusement les principes de la classification précédente et je rangerai surtout les appareils décrits par ordre de complexité croissante. Mais je dois faire observer qu'ici, encore plus que pour les photomètres visuels, la terminologie est très confuse. En particulier, dans les revues bibliographiques, le terme néphélémétrie s'applique à l'étude optique des propriétés d'un milieu trouble, qu'il s'agisse de lumière diffusée ou de lumière transmise. L'appareil de Chèneveau et Audubert (37), qui porte le nom de néphélémètre, mesure cependant le coefficient d'absorption des milieux troubles, c'est un opacimètre. Je propose donc de diviser les néphélémètres en néphélémètres de diffusion et néphélémètres d'absorption, en réservant le nom de néphélémètres universels à ceux qui peuvent servir à la fois pour mesurer le coefficient de diffusion et le coefficient d'absorption d'un milieu trouble déterminé, voire l'état de polarisation de la lumière émise.

B) *Comparateur de Walpole et appareils similaires*

On met en œuvre le premier procédé néphélémétrique cité plus haut en préparant une série de milieux troubles types de dilution différente, par exemple des précipités obtenus en traitant des solutions étendues de chlorure de baryum par l'acide sulfurique dilué, la concentration des

solutions de chlorure de baryum variant d'une manière connue. Il faut nécessairement opérer sur des précipités stables (solutions très étendues) ou stabilisés par de la gomme arabique, de la gélatine, etc... Cela fait, on remplit des tubes à essai en verre blanc avec ces solutions, soit des tubes numérotés de un à dix et correspondant par exemple aux concentrations

$\frac{N}{10000}$ $\frac{N}{20000}$ etc... ; en installant ces tubes dans un porte-tubes ordinaire

et en les observant à l'œil nu, les tubes étant convenablement éclairés (placés par exemple devant un fond noir), on constate généralement que le trouble (lumière émise latéralement par les tubes) va en croissant avec la concentration. On a réalisé ainsi une échelle de troubles valable pour le précipité étudié dans un domaine qui est souvent très étroit. Quoi qu'il en soit, si on veut doser maintenant une solution de $BaCl^2$ dont la concentration est comprise dans les limites de l'échelle, on traitera la solution à examiner comme les solutions types (précipitation, stabilisation, etc...) et en le mettant dans un tube à essai identique à ceux de l'échelle de trouble, on déterminera par interpolation le résultat cherché, en plaçant successivement le tube contenant le liquide de concentration inconnue entre deux tubes consécutifs de l'échelle. La précision obtenue ainsi n'est généralement pas bien grande (des erreurs relatives de 10 % sont normales), mais la méthode est d'une extrême simplicité et permet de doser approximativement des quantités infimes de matière, par exemple des traces d'alcaloïdes dans une urine. On peut aussi observer les tubes par transparence, on arrive à des conclusions analogues.

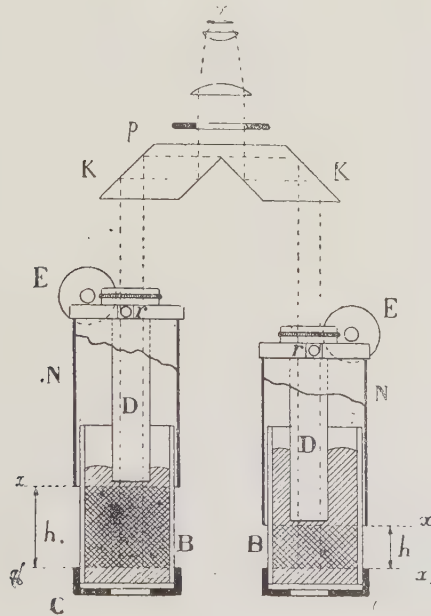
Cette technique peut être améliorée en faisant suivre la comparaison indiquée ci-dessous par une opération analogue mais plus précise, effectuée dans un appareil, sorte de porte-tube massif, constitué par un bloc de bois noirci intérieurement et extérieurement, de forme parallélépipédique et portant en général des trous cylindriques parallèles aux arêtes du parallélépipède et destinés à recevoir des tubes à essai de l'échelle de trouble et le tube contenant le liquide à analyser ; outre ces trous verticaux et contigus, d'autres trous cylindriques normaux aux premiers et pratiqués à peu près à mi-hauteur des trous verticaux permettent d'examiner les tubes remplis de liquide trouble et de recevoir sous forme de plages presque contiguës, soit la lumière émise quand on éclaire les tubes par le haut, soit la lumière transmise quand on éclaire latéralement. Dans les deux cas il y a intérêt à employer non pas la lumière ordinaire, mais une lumière sensiblement monochromatique (lumière blanche tamisée par un filtre lumineux convenable). Des écrans convenables permettent de ne laisser arriver dans l'œil que la lumière émises par les tubes examinés. Ce dispositif porte le nom de comparateur et est utilisé également comme colorimètre pour la mesure des P_H .

Ici la contiguïté des plages quoique imparfaite, est réalisée d'une

manière très simple et le procédé de graduation est en quelque sorte particulier à la photométrie des milieux troubles.

C) Appareils se rattachant au colorimètre ordinaire

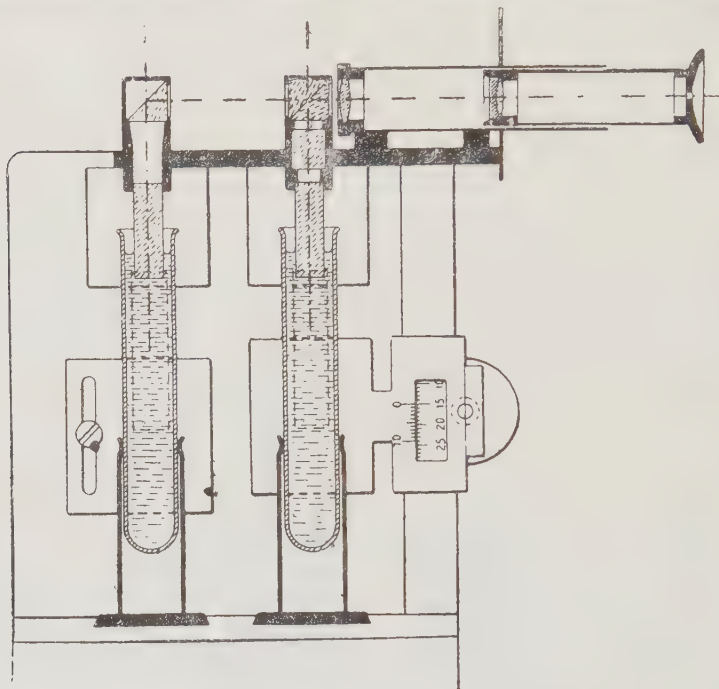
Dans cette catégorie d'instruments la contiguïté des plages est réalisée par l'emploi de prismes à réflexion totale ou de prismes à double réflexion totale. Le dispositif de graduation peut être spécial à la photométrie des milieux troubles ou un réducteur photométrique ordinaire. On réalise l'égalité d'éclat de deux plages photométriques.



Un instrument assez avantageux quand il s'agit de mesures rapides n'exigeait pas une très grande précision est le « colorimètre Laurent avec attachement néphélométrique » que construit la Maison A. Jobin et G. Yvon de Paris. On peut passer très rapidement du dispositif colorimétrique classique (qui, soit dit en passant, suffit pour comparer approximativement des coefficients d'absorption de deux milieux troubles de même constitution et de concentrations voisines) au néphélomètre de diffusion que constitue le colorimètre transformé dont le fonctionnement se comprend aisément sur le schéma ci-dessous.

En K est le double prisme à réflexion totale, p est le diaphragme limitant le champ de vision ; divisé diamétralement en deux plages par le double prisme à réflexion totale K, au-dessus se trouve la lunette

d'observation. C'est là en somme le système de superposition des plages et d'observation. Le milieu trouble étudié et le milieu trouble de comparaison sont contenus dans des cuves amovibles B et éclairés tous deux par un faisceau perpendiculaire à ces cuves. Au-dessus de chacune d'elles est un élément comprenant un tube N de métal noirci qui s'engage dans une douille solidaire du chariot portant le piston plongeur D et qui, par le mouvement du bouton moleté E, vient de recouvrir une région plus ou moins haute de la cuve. Ce tube N peut monter ou descendre légèrement



dans sa douille et y est bloqué par un bouton r : on peut l'y ajuster de telle façon que ce tube dépassant un peu la face inférieure du piston, ou fasse sur l'échelle millimétrique une lecture ronde x_0 ou x'_0 , lorsque le tube N vient en contact avec la monture inférieure. Quand l'égalité des plages est réalisée, on déduit immédiatement des lectures faites les hauteurs utiles $h = x - x_0$ et $h' = x' - x'_0$ des deux liquides diffusants renfermés dans les cuves B.

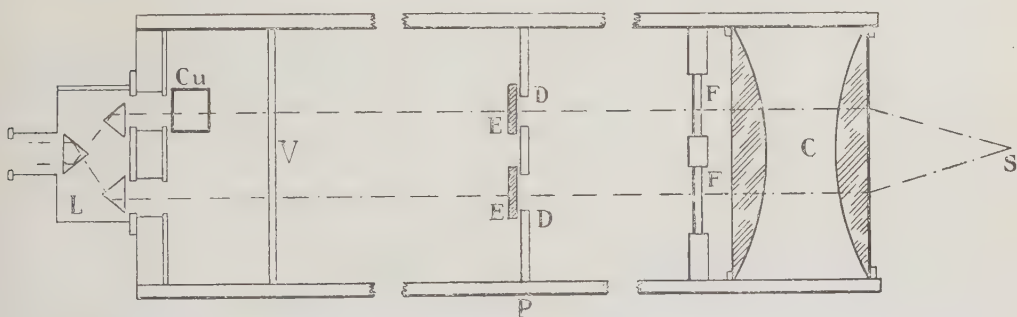
Dans le cas particulier où l'intensité lumineuse envoyée par les milieux diffusants est proportionnelle aux hauteurs utiles correspondantes, l'étalement de l'instrument en vue, d'analyses déterminées, est très rapide.

Il y aurait évidemment avantage à posséder un étalon diffusant solide et à opérer en lumière monochromatique.

Ce colorimètre-néphélémètre a été perfectionné par Kleinmann (38) dont on voit plus haut le néphélémètre de diffusion, appareil qui, construit uniquement en vue de la néphélétrie est, d'après les travaux de son auteur, un appareil assez précis (ici la superposition des plages se fait par l'emploi d'un cube de Lummer).

S'apparente encore au colorimètre le néphélémètre d'absorption que le Dr A. Vernes a réalisé en collaboration avec Bricq (39) pour établir son intéressante méthode syphilométrique : On voit facilement sur le dessin ci-après la marche des rayons dans l'appareil.

En S est une source lumineuse de grand éclat et de petites dimensions. Les rayons issus de cette source tombent en partie sur le



condenseur C qui les rend parallèles. Après avoir traversé les filtres lumineux F (généralement des verres rouges transformant la lumière blanche fournie par S en lumière approximativement monochromatique) passent à travers les diaphragmes D et les écrans affaiblisseurs E constitués par des coins photométriques mobiles dont l'absorption croît avec les déplacements suivant une loi logarithmique. Ces déplacements des coins, effectués à la main, sont repérés à l'aide d'échelles millimétriques. A partir de E on a deux faisceaux distincts venant former, sur le verre dépoli V, deux tâches de lumière rouge. En Cu est placée la cuve à faces parallèles contenant le liquide absorbant. Dans la lunette d'observation L se forment deux plages contiguës de même couleur dont on égalise l'éclat en déplaçant les coins E, E.

On peut remarquer que n'interviennent plus ici, dans le procédé de graduation, les propriétés optiques du milieu trouble étudié. L'appareil est un véritable photomètre d'absorption. On peut en dire autant du néphélémètre d'absorption de Chéneveau et Audubert et de celui de Vlès, de Watteville et Lambert (40).

Ceci conduit à parler de la troisième catégorie de néphélémètres visuels : les photomètres spécialement adaptés à l'étude optique des milieux troubles ou néphélémètres universels.

D) *Néphélémètres universels*

Ce sont en général des appareils précis mais assez chers. Leur emploi dans les dosages néphélométriques est justifié par les considérations suivantes :

1° Toutes choses égales d'ailleurs, la précision de la méthode de dosage est en général proportionnelle à celle des mesures optiques.

2° La possession d'un appareil complet et précis peut permettre d'établir un procédé néphélométrique ou diaphanométrique simple justifié, légitimé en quelque sorte, dans ce cas particulier, par l'étude faite à l'aide d'un néphélémètre universel.

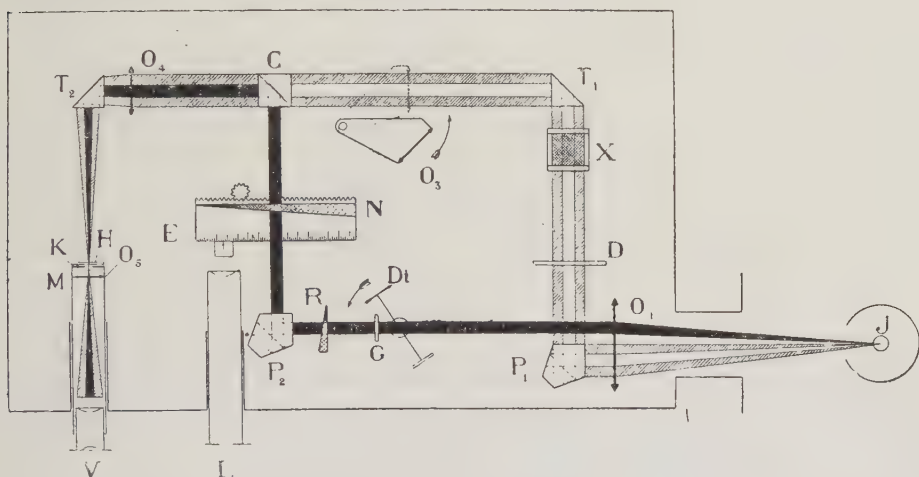
3° Enfin, fait montré maintes fois par l'expérience et mis en lumière par les dosages d'albumine de Bénard et Laborde (41) suivant la dilution ou la constitution du milieu trouble examiné, pour des appareils de précision équivalente, la mesure du coefficient de diffusion (solution peu absorbante) conduit à des résultats plus exacts que la mesure du coefficient d'absorption : pour la détermination du poids de matière en suspension. On peut de bien des façons transformer un photomètre ordinaire en néphélémètre universel, mais les appareils remplissant pour ainsi dire indifféremment le rôle de photomètre d'absorption et de diffusion sont assez peu nombreux ; d'autre part, étant donné l'extrême variété des milieux troubles rencontrés dans les dosages néphélométriques, il est indispensable que l'instrument possède une grande sensibilité (permette de mesurer, avec la même précision des grandeurs optiques qui sont par exemple dans le rapport de un à trois mille).

Le photomètre sans écran diffusant de Vernes, Bricq et Yvon (42) satisfait à ces différentes conditions. On donne ci-dessous le schéma et les caractéristiques de cet excellent appareil sur lequel on trouvera des renseignements complets dans les publications de l'Institut Prophylactique de Paris (1925) et dans la Notice publiée par la maison Jobin et Yvon. Dans ce dessin l'appareil est représenté comme néphélémètre d'absorption.

La source J constituée par une lampe à bas voltage (8 volts 25 bougies), placée au foyer d'un objectif collimateur O_1 , donne un faisceau de rayons parallèles. La moitié de ce faisceau, partie hachurée, après réflexion à 90° par le prisme pentagonal (équerre optique) P, et passage à travers la lame neutre D, traverse la cuve d'absorption X, subit une réflexion totale dans le prisme T_1 , parcourt sans déviation le cube C (cube de Lummer très fréquemment utilisé en photométrie et constitué par deux prismes triangulaires collés au Baume de Canada par leurs faces hypoténuses dont l'une porte en son milieu une bande argentée), de sorte

que ce faisceau, après avoir illuminé la partie périphérique commune aux 2 prismes, est dévié par le prisme à réflexion totale T_2 et vient former, après avoir traversé l'objectif O_4 , l'image de la source J sur la lame H , image qui est reprise par le viseur V qui en donne une image sur la papille.

L'autre moitié du faisceau (en noir), issue de J et de O_1 , traverse une surcharge G (écran neutre) ou un diffuseur D_i , puis le prisme de gélatine fumée R se réfléchit à 90° , sur l'équerre optique P_2 traverse le second prisme de gélatine N constituant avec R le compensateur ou système de graduation par absorption du faisceau considéré (les choses sont disposées pour que l'ensemble $R\ N$ se comporte comme une lame à faces

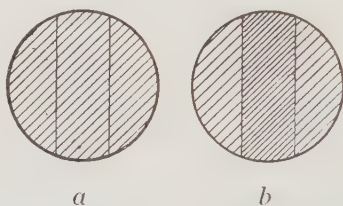


parallèles d'opacité variable avec la position de N , qui est repérée sur une échelle graduée E lue à l'aide de L), tombe sur le cube C en se réfléchissant sur la partie argentée (centrale), traverse l'objectif O_4 , est déviée par T_2 et vient donner en H une deuxième image de J qui peut être amenée à être exactement en coïncidence avec la première. Il faut remarquer que, à partir du cube C des deux faisceaux lumineux considérés dans ce schéma, suivent le même parcours encastés l'un dans l'autre.

Le viseur V est formé d'un corps portant un objectif O_5 et d'un oculaire ; il est destiné à l'observation des plages, le corps doit être poussé à fond dans l'appareil ; l'oculaire peut être déplacé plus ou moins pour permettre la mise au point sur les lignes de séparation des plages d'observation. Un diaphragme placé à l'intérieur du viseur limite le champ.

En K , à l'extrémité du viseur, se trouve un diaphragme de deux millimètres portant un filtre coloré (écran Wratten α n° 70 ne laissant passer pour la lampe employée que de la lumière de longueur d'onde inférieure à $650\ \mu\mu$).

De la description ci-dessus il résulte que si on enlève le viseur V et qu'on mette à la place la loupe L on aperçoit en H les 2 images du filament de la lampe fournies par les 2 faisceaux qui viennent se superposer en C puis en H et, si l'appareil est parfaitement réglé, on n'a plus qu'une seule image (les images sont en coïncidence parfaite) de ce filament au centre du cercle de réglage. En replaçant alors le viseur V après avoir retiré L on aperçoit les plages correspondant à chacun des faisceaux. Les lignes de séparation des plages (on vise la surface hypoténuse des prismes du cube C) doivent être parfaitement nettes et placées verticalement. On a l'aspect ci-dessous en regardant dans le viseur V et on peut obtenir dans les conditions normales d'emploi de l'appareil une bonne égalisation des plages (a) à partir de l'aspect (b), en mettant en jeu le compensateur ou des surcharges convenables.



L'appareil est étalonné pour la source et le filtre précédemment décrits, il fournit directement la densité optique (Logarithme décimal du rapport $\frac{F}{F_0} = \frac{\text{Intensité du flux à l'entrée de la cuve).}{\text{Intensité du flux à la sortie de la cuve).}$)

Si on veut mesurer le coefficient de diffusion, après avoir mesuré le coefficient d'absorption du milieu trouble examiné, on fait tourner, l'appareil étant supposé toujours réglé, la plateforme mobile pour amener la cuve X à la place du prisme T₁, l'objectif O₃ vient occuper une position telle que le centre de la cuve est juste au foyer de O₃ et l'image de cette cuve vient se faire exactement en H, c'est-à-dire au même endroit que celle de la source J fournie par le faisceau qui traverse le compensateur. En même temps le diaphragme K est remplacé par diaphragme K' dont le diamètre est égal à 8 mm. Ainsi peut être étudiée la diffusion latérale de la solution trouble et même sa diffusion dans des directions voisines de la direction des rayons incidents.

Cet appareil susceptible d'un grand nombre d'applications, fournissant sans grande difficulté et rapidement des mesures correctes, d'un entretien commode a sa place marquée dans tous les laboratoires de biologie où on s'occupe des propriétés optiques des milieux troubles ainsi que dans les laboratoires de chimie analytique.

E) Spectrophotomètres d'absorption et de diffusion

Il y a souvent intérêt à étudier en fonction de la longueur d'onde les propriétés optiques des milieux troubles à doser. On peut, dans certains cas, utiliser dans ce but un photomètre ordinaire (Les techniciens disent un photomètre homochrome) et de la lumière blanche filtrée à travers des écrans colorés ou un autre système monochromateur. Quand il s'agit de mesures courantes à faire en série, le plus simple est de se servir d'un spectrophotomètre.

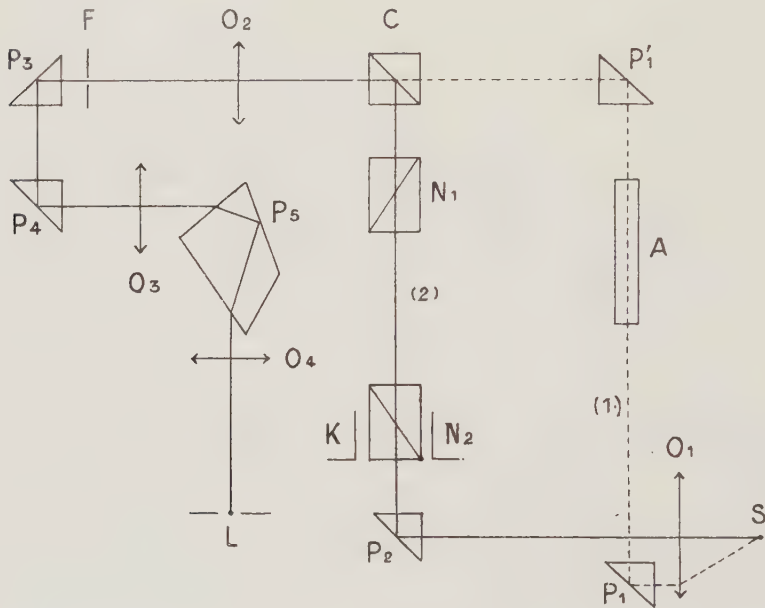
Pour les raisons exposées à propos des néphélémètres universels, il y a avantage à choisir un spectrophotomètre permettant de passer assez rapidement de la mesure du coefficient d'absorption à celle du coefficient de diffusion et ayant une grande sensibilité. G. Yvon (43) a construit sur le principe des photomètres sans écran diffusant (appliqué en France par Gouy (44), puis Fabry et Buisson (45) et (46) dans leur microphotomètre et leur photomètre universel et par Blondel (47) un spectrophotomètre d'absorption et de diffusion aujourd'hui très employé dans différents laboratoires et pouvant rendre d'appréciés services pour étudier l'évolution des milieux troubles soumis à l'analyse.

Cet appareil peut être considéré comme la combinaison d'un photomètre analogue au photomètre Vernes Brick et Yvon et d'un spectroscopie à déviation constante pourvu d'un mode de graduation original qui fournit commodément la longueur d'onde de la lumière monochromatique employée. G. Yvon a accumulé dans son spectrophotomètre tous les perfectionnements de la technique photométrique compatibles avec le faible encombrement de l'appareil et le volume de certaines pièces optiques. Système de réduction des faisceaux lumineux très précis (par Nicols avec faces orthogonales), graduations avec double vernier, stabilité des supports, de la mécanique de précision partout.

On passe aussi facilement que dans le photomètre de Vernes Brick et Yvon, des mesures d'absorption aux mesures de diffusion. Mais de plus (c'est une opération plus longue, il est vrai) le spectrophotomètre se transforme en polarimètre ou spectropolarimètre, il peut servir comme photomètre homochrome ou hétérochrome. C'est un laboratoire de photométrie générale transportable ; il tient sur une plateforme de $58 \times 50 \text{ cm}^2$!

Le schéma ci-après, montre le fonctionnement de l'appareil comme spectronéphélémètre d'absorption. L'objectif O transforme la lumière issue de S en un faisceau parallèle qui se divise en deux parties, comme dans le photomètre Vernes, Brick et Yvon, décrit plus haut et basé sur les mêmes principes. On peut donc éviter de faire du spectronéphélémètre

une description détaillée qu'on trouvera d'ailleurs dans un certain nombre de publications récentes, mais on doit signaler comme différence essentielle entre les deux appareils cités, d'abord le prisme dispersif P_5 à déviation constante qui joue le rôle de monochromateur vis-à-vis du viseur de plages placé en L. Ensuite, le système réducteur de lumière relatif au circuit lumineux $S P_5 N_1 N_2 C F$, circuit [2] constitué par deux nicols à faces orthogonales N_1 fixe, N_2 mobile, et entraîné par le cercle gradué K qui fait connaître à une minute près, l'angle des sections principales de N_1 et N_2 .



Dans de bonnes conditions d'emploi (éclat convenable des plages observées, équilibrage exact des circuits [1] et [2], en intercalant au besoin, dans le circuit [1], un système de deux nicols N'_1 et N'_2 , dont les sections principales font entre elles un angle constant convenablement choisi, fournit la densité de l'absorbant placé en A, avec une erreur absolue égale à environ 0,01, précision maxima liée aux propriétés de l'œil et qui exclut l'usage des appareils visuels pour la mesure des faibles densités optiques comme cela se présente, on le verra plus loin, dans l'étude des solutions diluées (*).

(*) L.-H. Tardy (48), en remplaçant l'œil par une cellule photoélectrique, a réussi à découpler la précision du spectrophotomètre décrit ici.

F) *Diaphanomètres et turbidimètres*

Avant de clore ce qui est relatif aux appareils visuels, on citera encore une catégorie de néphélémètres d'absorption (diaphanomètre Aglot, turbidimètres), dont le principe est le suivant : On interpose entre l'œil et un objet lumineux ou éclairé une épaisseur croissante du milieu trouble à analyser, jusqu'à ce que la vue de la source ou de l'objet éclairé soit interceptée ; et on déduit de l'épaisseur correspondante, après étalonnage préalable de l'instrument, la concentration du milieu trouble étudié.

La représentation schématique, donnée à la page suivante, du diaphanomètres d'Aglot (49), indique comment la méthode est appliquée.

La partie essentielle de l'appareil est une cuve cylindrique dont le fond est constitué par une lame de glace à faces parallèles G. Dans cette cuve peut s'enfoncer le tube concentrique T fermé à sa partie inférieure par une lame de glace a à faces parallèles, ouvert et légèrement évasé à sa partie supérieure O, où se place l'œil de l'observateur. Le tube T, porté par le manchon m (fixé lui-même sur le couvercle de la cuve C), se déplace à l'aide d'une crémaillère et permet d'obtenir, entre les lames parallèles G et a , une épaisseur e variable du milieu trouble contenu dans la cuve C. Cette épaisseur est mesurée au dixième de millimètre près.

La source S est constituée par une petite lampe à pétrole qui éclaire la lame translucide E. La lumière diffusée par E est renvoyée à travers le milieu trouble par le miroir M incliné à 45° .

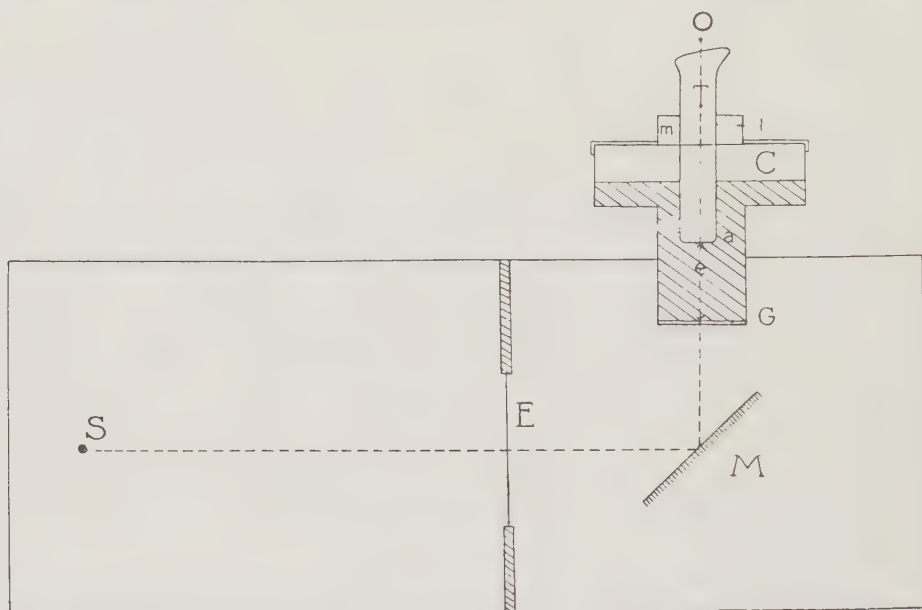
Cet appareil est en somme un colorimètre à un seul élément, transformé en néphélémètre d'absorption ; on peut répéter, à son sujet, certaines remarques faites à propos des instruments de cette catégorie (emploi de la lumière monochromatique, etc.). Il faut souligner que ce diaphanomètre, sans être ni meilleur, ni plus précis que les colorimètres-néphélémètres ordinaires, fait intervenir, plus que ces derniers, les qualités visuelles de l'observateur, ce qui souvent rend indispensable un étalonnage strictement personnel de l'appareil pour chaque catégorie de milieu trouble étudié et la constance de la source lumineuse.

Pour les milieux très troubles (*), l'épaisseur nécessaire pour intercepter la source lumineuse est très faible, sa mesure dans beaucoup de

(*) On se rendra aisément compte de l'absorption énorme que subit la lumière à travers certains milieux troubles en se rappelant les exemples cités par Jadin et Astruc (50) à propos de la turbidité des eaux naturelles. Dans un endroit bien éclairé, en mettant au fond d'un vase une pièce de cinq francs bien brillante, il suffit de verser par-

diaphanomètres très peu précise et le dosage de la matière en suspension est presque impossible : Conklin (51) a inventé, pour résoudre les difficultés de ce genre, un microturbidimètre très ingénieux. Cet appareil se compose d'une lame de glace à faces parallèles sur laquelle repose, par le côté convexe, une lentille plan-convexe dont l'axe principal est normal à la lame plane (dispositif analogue à un système producteur d'anneaux de Newton).

Le liquide trouble est placé dans l'intervalle (nul au centre) plan-lentille. Une lampe à incandescence à filament droit est placée au-dessous



de l'ensemble plan-lentille (du côté convexe de la lentille). On observe le filament de cette lampe à travers le dispositif portant le milieu trouble au moyen d'un viseur dont l'axe optique se confond avec l'axe principal du système plan-lentille. Dans ces conditions, le filament, orienté suivant un diamètre du dispositif plan-lentille, est visible au centre du champ de l'appareil et disparaît sur les bords (la lumière émise par le filament est absorbée par des épaisseurs croissantes de liquide trouble quand on va du centre du système à la périphérie). Si on désigne par d le diamètre de la couronne qui limite la partie visible du filament (ce diamètre peut

dessus cinq centimètres d'eau renfermant seulement un millième de produits en suspension pour rendre la pièce invisible. Les eaux les plus troubles charriées par le Rhône ne contiennent guère plus de un gramme par litre de matières en suspension.

être mesuré avec précision au moyen d'un micromètre porté par le viseur), la turbidité du milieu T est donnée par la relation

$$T = \frac{K}{d^2}$$

où K désigne une constante qui, pour un appareil déterminé, ne dépend que des propriétés du milieu trouble étudié.

Conklin a dosé, avec ce microturbidimètre, des émulsions photographiques et établi que, dans les cas étudiés, il y a proportionnalité entre la concentration de l'émulsion et la turbidité T définie par la relation ci-dessus.

G) *Notions sommaires sur les analyses colorimétriques*

Nous donnerons enfin quelques renseignements succincts sur ces analyses colorimétriques pour mieux mettre en évidence les caractères communs à la colorimétrie et à la néphélémétrie d'absorption dans les mesures visuelles.

Quand un faisceau de lumière blanche traverse une certaine épaisseur d'un liquide coloré, ce faisceau lumineux subit dans le liquide une absorption sélective qui détermine la teinte de la lumière transmise.

Pour des solutions assez peu concentrées d'un corps coloré dans un solvant neutre et relativement transparent pour la lumière employée qui est supposée demeurer constante pendant les expériences, on admet les lois suivantes justifiées par les résultats d'analyse :

1° A épaisseur constante l'intensité de la teinte est proportionnelle à la concentration ;

2° Si deux liquides de la même catégorie (ne différant que par la concentration), observés sous des épaisseurs différentes e et e' , présentent la même teinte, leurs concentrations satisfont à la relation :

$$(1) \quad e \times c = e' \times c'$$

d'où deux procédés colorimétriques très fréquemment employés .

On compare le liquide de concentration inconnue à une liqueur-type de la même catégorie, de titre connu, et qu'on dilue à un degré convenable avec le solvant utilisé (*), jusqu'à ce que les deux liquides à comparer, observés sous la même épaisseur, aient la même teinte. Connaissant la dilution effectuée on déduit facilement la concentration inconnue de celle de la liqueur-type.

(*) On peut aussi colorer le solvant en l'additionnant d'une quantité connue de la matière colorante à doser.

Des dispositifs spéciaux permettent de réaliser commodément les dilutions de la matière colorante, même avec des solvants volatils (Garraud) (52).

On cherche à rendre la teinte observée à travers une certaine épaisseur de la liqueur-type identique à celle fournie par une épaisseur convenable de la solution à analyser. Ce résultat une fois atteint, la relation donnée plus haut fait connaître la concentration cherchée.

L'opération se fait rapidement avec un colorimètre ordinaire (colorimètre Laurent par exemple).

Dans les deux cas il faut réaliser, comme dans la plupart des photomètres visuels, un arrangement optique pour rendre contiguës les plages lumineuses observées. Ayant signalé de tels dispositifs dans le chapitre des néphélémètres-colorimètres, je me contenterai de faire remarquer que la sensibilité spéciale de l'œil joue ici un rôle encore plus considérable que dans la photométrie visuelle, n'utilisant que la lumière monochromatique. En effet, l'œil étant impuissant à décomposer les couleurs complexes en lumières simples (monochromatiques), tandis qu'une oreille exercée peut déterminer les sons qui constituent un accord, l'intensité des éclairagements utilisés, la nature des radiations qui les composent, les effets de contraste interviennent d'une manière importante pour limiter la précision dans l'égalisation des teintes comparées (Ainsi, ayant égalisé deux teintes bleues peu intenses, si on les observe à travers un verre jaune on obtient deux teintes vertes qui, généralement, ne sont plus égales et on peut rendre le résultat plus précis). On comprend alors sans difficulté pourquoi dans beaucoup de déterminations précises, on a remplacé la colorimétrie ordinaire par la spectrophotométrie visuelle.

En ce qui concerne la précision des mesures on peut appliquer à la colorimétrie un certain nombre de remarques faites à propos de la néphélémétrie : dualité presque forcée des opérations (mesures optiques et mesures physico-chimiques) comportant chacune leur part d'erreurs ; variation possible des propriétés physiques et chimiques du système pendant l'expérience, influence de la température, etc... Mais c'est surtout l'imperfection, dans ce domaine particulier, du récepteur spécial que constitue notre œil qui est la cause, maintes fois signalée, des résultats pas toujours très précis obtenus en colorimétrie, résultats précieux cependant, car ils sont relatifs très souvent à des solutions renfermant des quantités infimes du corps à doser et sur lequel les autres méthodes fournissent très difficilement les renseignements désirés.

3° PRINCIPES DE NÉPHÉLÉMETRIE PHYSIQUE

A) *Emploi de la pile thermoélectrique en néphélémétrie* *Néphélectromètres*

Malgré son peu de sensibilité, la pile thermo-électrique est utilisée pour étudier le rayonnement des sources lumineuses et son emploi très général quand on veut faire des mesures dans l'infra-rouge. Pour la détermination de l'énergie rayonnée, on emploie le plus souvent la méthode suivante (méthode d'équilibre). On fait tomber sur une des soudures A de la pile thermo-électrique (soudure chaude), le rayonnement à étudier (rayonnement monochromatique, dans le cas le plus simple), tandis que l'autre soudure A' (soudure froide) est maintenue à température constante t' . A s'échauffe et cède au milieu environnant une partie de l'énergie qu'elle reçoit de la source étudiée ; à partir d'un certain moment, l'énergie reçue par A est égale à l'énergie qu'elle cède et la température t de A demeure constante (température d'équilibre). Il en est de même, dans ces conditions, de la force électromotrice de la pile thermo-électrique, force électromotrice qui ne dépend que de la différence $t-t'$ et dont la connaissance donne t en fonction de t' , ce qui permet de déduire la valeur du rayonnement reçu par A.

On a ramené ainsi la mesure de l'énergie rayonnée à une mesure électrique et les propriétés de l'œil (sensibilité variable avec la longueur d'onde, etc.) n'interviennent plus.

Si on veut faire servir la méthode à la mesure de l'absorption d'une solution trouble, on intercale entre une source monochromatique convenable et la pile thermo-électrique une cuve à faces parallèles, dans laquelle on met d'abord de l'eau pure ; soit D_1 la déviation correspondante du galvanomètre relié à la pile thermo-électrique. On remplace ensuite l'eau pure de la cuve par le liquide trouble à étudier et on note la déviation obtenue D_2 ; il est généralement assez facile de déduire de D_1 et D_2 la densité optique du milieu trouble observé et, par suite, la concentration de ce milieu.

Si les éléments de la pile thermo-électrique appartenant à une même soudure sont disposés suivant une bande très mince, n'offrent au rayonnement qu'une bande très mince (pile linéaire), on pourra, dans l'opération précédente, substituer la lumière blanche à la lumière monochromatique ; un spectromètre sera placé entre la cuve et la pile thermo-électrique, dont la fente doit être convenablement orientée dans le plan focal de la lunette du spectromètre. On aura réalisé ainsi un spectrophotomètre qui fera connaître l'absorption du milieu trouble en fonction de la longueur d'onde, sans avoir recours à un système de comparaison et

de graduation et, pour des milieux troubles assez transparents pour l'infra-rouge, on pourra utiliser des radiations de grande longueur d'onde dont on a déjà signalé l'intérêt théorique pour ce genre de mesures.

Des émulsions de mastic dans l'eau alcoolisée ont été étudiées au moyen du dispositif précédent par Abney et Festing (53) en 1886. Ces émulsions, homogénéisées par centrifugation, obéissent à la loi de Lord Rayleigh sur l'absorption par les milieux troubles.

Une autre manière d'employer la pile thermo-électrique est celle mise en œuvre par Kugelmans (54) dans son néphélectromètre (*). On établit, par des expériences préliminaires, que la pile thermo-électrique, soumise à un rayonnement constant, donne, pour une exposition à ce rayonnement inférieure à vingt secondes, des déviations suffisamment grandes au galvanomètre qui sont rigoureusement proportionnelles aux temps d'exposition. On détermine ensuite le nombre de secondes nécessaires pour obtenir une déviation de l'aiguille du millivoltmètre égale à cent divisions, la cuve absorbante étant remplie d'eau distillée. On remplace alors l'eau distillée par la solution étudiée et on laisse agir la lumière pendant le même nombre de secondes que dans l'essai avec l'eau. Le rapport $\frac{I'}{I}$ des déviations correspondant à ces deux opérations fournit l'« indice de transparence » de la solution.

L'auteur s'est servi de cette méthode pour étudier l'évolution de certains systèmes colloïdaux, en particulier la coagulation du fibrinogène dans le mélange fibrinogène+thrombine.

En résumé, la pile thermo-électrique permet de réaliser des néphélémètres à sensibilité constante et rend inutile l'emploi d'un système de graduation ; mais d'un emploi assez délicat, les néphélectromètres ne paraissent pas être entrés encore dans la pratique courante des dosages néphélométriques.

B) Néphélémétrie photographique

a) *Notions de photométrie photographique.* — En prenant la plaque photographique comme récepteur du rayonnement transmis ou émis par le milieu trouble, on retrouve quelques-uns des inconvénients des appareils visuels (sensibilité variable avec la longueur d'onde, nécessité d'un système de graduation) et on a à résoudre des difficultés spéciales à ce

(*) Composé d'une lanterne (boîte métallique fermée à parois intérieures noircies, dans laquelle est une lampe à incandescence et une fente munie d'un filtre lumineux laissant passer de la lumière sensiblement monochromatique), d'une cuve à faces terminales parallèles et convenablement diaphragmées et d'une pile thermo-électrique Eliott. Ces trois parties forment un bloc qui est placé dans une étuve à température constante. La pile thermo-électrique est reliée à un millivolmètre.

récepteur. Malgré cela, l'emploi de la plaque photographique se généralise de plus en plus en photométrie et rend les plus grands services dans l'étude des milieux troubles.

Voici très succinctement exposés les principes de la photométrie photographique. (Voir Buisson et Fabry) (58) :

Soit à mesurer un rayonnement monochromatique fournissant un éclairement E , on le compare à un rayonnement de même longueur d'onde produisant un éclairement $E_0 > E$, et qu'on peut réduire dans un rapport donné au moyen d'un système de graduation (nicols croisés, lame absorbante, etc.). Si l'on fait agir simultanément ou successivement les deux rayonnements de manière à produire sur la plaque photographique deux régions éclairées contiguës (chacun de ces éclairissements caractérise le rayonnement correspondant) et que le temps de pose soit le même dans les deux cas, on obtiendra, après développement et fixage de la plaque, deux régions contiguës dont les noircissements (*) seront généralement inégaux. Si par intervention du système de graduation les noircissements obtenus en deux régions contiguës pour le même temps de pose sont égaux, on dit que les éclairissements correspondants sont égaux, d'où la possibilité de mesurer l'intensité d'un rayonnement monochromatique à l'aide de la plaque photographique.

Le procédé que l'on vient de décrire oblige à de nombreux tâtonnements et n'est guère pratique ; on lui substitue presque toujours la méthode suivante : Choissant un temps de pose qui sera toujours le même, on fait agir en des régions voisines de la plaque les éclairissements

$E_0, \frac{E_0}{2}, \frac{E_0}{4}, \frac{E_0}{8}, \frac{E_0}{n}$ et E . On mesure les densités correspondantes et avec les chiffres relatifs à $E_0, \frac{E_0}{2}, \frac{E_0}{4}, \frac{E_0}{n}$, on trace la courbe de noircissement de la

plaque utilisée en portant en abscisses les logarithmes décimaux des nombres 2, 4, n , et en ordonnées les densités. Si D représente la densité correspondant à l'éclairement E , le point de la courbe dont l'ordonnée est D a pour abscisse $\log \left(\frac{E_0}{E} \right)$ d'où la valeur de E en fonction de E_0 (**).

Le même procédé est évidemment applicable en spectrophotométrie.

(*) Le noircissement de la plaque photographique en une région de la plaque dont tous les points ont des propriétés identiques est caractérisé par la densité optique de cette région, densité optique que l'on mesure avec un opacimètre ou un microphotomètre, surtout s'il s'agit d'une région de la plaque ayant une faible étendue (raie spectrale).

(**) Les résultats que l'on vient de signaler sont la conséquence des lois du noircissement photographique, qu'on peut résumer de la manière suivante :

1° La plaque à étudier est soumise à des rayonnements de longueur d'onde donnée

A première vue, la photométrie photographique paraît un peu compliquée et son utilisation (qui nécessite à la fois un dispositif pour étudier le phénomène optique, un appareil photographique et un opacimètre pour mesurer le noircissement des clichés) beaucoup moins commode que la photométrie visuelle. Mais on doit remarquer que le dispositif, pour étudier le milieu trouble, est en général très simple (une cuve et des écrans) ; de plus (appareil Yvon) on peut transformer, dans certains cas, un néphélémètre universel en opacimètre ou en microphotomètre, ce qui réduit le nombre des appareils employés ; il n'est pas difficile d'imaginer un dispositif permettant de passer très rapidement des mesures visuelles aux mesures de photométrie photographique (*) et de réunir en un seul appareil les avantages des deux méthodes.

pendant un temps donné, mais on fait varier l'éclairement produit par le rayonnement utilisé et on trace la courbe $D=f_1(E)$.

2° On maintient E et λ constants (λ est le même que précédemment) et on fait varier le temps de pose, ce qui fournit la courbe $D=f_2(t)$.

Ces deux courbes ont sensiblement la même forme et présentent toutes deux une portion rectiligne appelée « région d'exposition normale » de la plaque. C'est à cette « région d'exposition normale » que se rapportent, en général, les mesures de photométrie photographique pour lesquelles on peut utiliser les formules empiriques ci-dessous, représentant les fonctions $f_1(E)$ et $f_2(t)$ dans leur partie rectiligne.

A temps de pose constant et à éclairement variable

$$D = \gamma \log_{10} \frac{E}{E_0} \quad (\lambda = \lambda_1 = \text{constante})$$

D densité produite par l'éclairement E γ et E_0 des constantes. E_0 dépend des propriétés de la plaque, γ appelée « facteur de développement » ou « facteur de contraste » dépend du développement.

A éclairement constant et à temps de pose variable.

$$D' = \gamma' \log_{10} \frac{t}{\theta} \quad (\lambda = \lambda_1 = \text{constante})$$

avec θ et γ' constants.

Comme γ' est généralement plus petit que γ , on ne peut écrire rigoureusement

$$D = F(E \times t) \quad (\lambda = \lambda_1 = \text{constante})$$

Il n'y a donc pas « réciprocité » entre E et t (on n'aura pas rigoureusement le même effet en faisant agir $\frac{E}{2}$ pendant un temps $2t$ ou E pendant le temps t), mais pour les faibles variations de E et de t on peut l'appliquer (au moins pour avoir une première approximation).

3° Fabry et Buisson ont montré que, dans l'ultraviolet, la forme de la courbe de noircissement varie considérablement avec la longueur d'onde de la lumière employée quand on utilise des plaques ordinaires.

(*) J'ai construit un tel appareil dont l'étude est en voie d'achèvement. Pour tracer les courbes de noircissement de mes plaques photographiques, j'utilise le spectrophotomètre Yvon (dont le circuit [2] (voir plus haut la description de ce spectrophotomètre) me sert de réducteur d'éclairement. Je supprime le cube de Lummer et le remplace par un petit diaphragme circulaire ($d = 8$ mm.), contre lequel on peut placer un

Enfin, et ce sont là des qualités de premier ordre, la photométrie photographique permet la mesure de très faibles éclairéments (difficilement réalisable quand les propriétés de l'œil entrent en jeu) et les résultats sont indépendants de l'observateur ; elle rend possible l'emploi des radiations de courte longueur d'onde (ultraviolet) qui jouent un rôle prépondérant dans la diffusion de la lumière par certains milieux troubles ; elle fournit des documents (clichés photographiques) présentant un caractère indiscutable d'authenticité. On peut faire un grand nombre de mesures et examiner ensuite à loisir les photographies obtenues ; elle se prête particulièrement bien, on le verra bientôt, à l'étude des milieux troubles.

b) *Applications.* — Il reste à décrire des néphélémètres photographiques. Si on entend par là des appareils ayant uniquement pour but de doser des solutions troubles, la liste en est assez brève puisque, on l'a signalé plus haut, la photométrie photographique a été utilisée surtout dans des études théoriques sur les milieux troubles. Nous citerons seulement les dispositifs très simples de J. Stamm et The Swedberg (56) parce qu'ils ont réellement servi à établir une relation entre la concentration du milieu examiné et la lumière diffusée par ce milieu, et aussi parce que les résultats obtenus mettent vivement en lumière les qualités de la méthode employée.

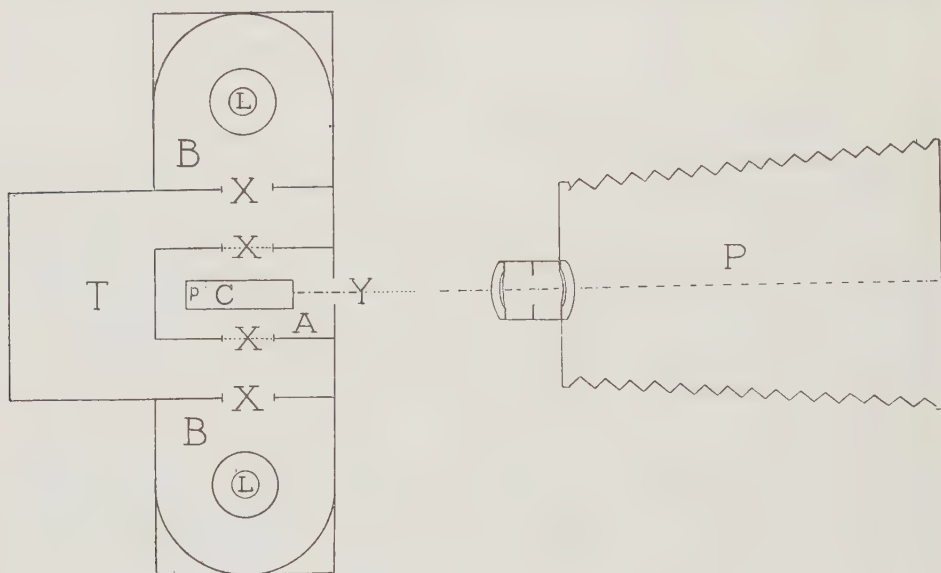
Voici schématiquement représenté l'appareil de J. Stamm et The Swedberg :

La partie essentielle de l'appareil est constituée par la cuve rectangulaire C (formée de lames de glace à faces parallèles) portant une plaque noire dans le fond (pour éviter les réflexions parasites) et une autre plaque identique (figurée en pointillée) *p* servant aussi de fond noir. La cuve C est fixée à l'intérieur d'une cuve analogue, mais plus grande A, elle-même mastiquée dans un thermostat à eau chaude (bain marie) T permettant de maintenir constante la température de 25° à 1/50° de degré. Les lanternes B, renfermant chacune une lampe Mazda de 100 watts, éclairent latéralement la cuve C à travers des ouvertures X (3 × 9 cm) qui limitent les faisceaux lumineux issus de chaque lampe et arrivant en C. Les parois de A (intérieur et extérieur), ainsi que l'intérieur du

filtre lumineux et un écran neutre. L'appareil photographique a son axe optique dans le prolongement de l'axe du circuit [2] du spectrophotomètre. Cet appareil photographique est muni d'un châssis mobile permettant de faire dix à douze poses sur la même plaque. Ayant choisi à l'avance l'écran neutre et le filtre lumineux qui fournissent pour une pose donnée sur la plaque étudiée (la section des deux nicols étant parallèle) un noircissement convenable. Je dresse, une fois pour toutes, une table des angles de sections principales qui donnent une dizaine de valeurs de $\log_{10} \frac{E_0}{E}$ suffisamment espacées les unes des autres. L'obtention du cliché désiré ne demande que très peu de temps.

thermostat, sont noircis. A la partie antérieure de A, collée au thermostat, se trouve la fente Y, de sorte que la lumière diffusée latéralement par le liquide de C ne traverse pas le liquide thermostatique. Les auteurs signalent que des résultats meilleurs seraient obtenus en envoyant de la lumière parallèle dans la cuve C ; il y a aussi avantage à éviter le contact du liquide thermostatique dans le trajet de la lumière incidente (*).

Le dispositif qu'on vient de décrire a été utilisé de la manière suivante : Après avoir déterminé les courbes de noircissement des plaques



utilisées, on introduit successivement dans la cuve C des émulsions homogénéisées de concentration connue et on prend une série de clichés. On prouve, par la mesure de ces clichés, que la quantité de lumière diffusée par les émulsions étudiées est proportionnelle à la surface totale des particules en suspension. (Le phénomène de diffusion est presque uniquement produit par la réflexion ordinaire de la lumière sur les particules diffusantes). On photographie ensuite, à des instants déterminés, des émulsions non homogénéisées qu'on laisse se sédimenter et, après corrections convenables des mesures effectuées (fond et sommet de la cuve), on en déduit, par l'intermédiaire de la formule de Stokes (57) (sur la chute des particules sphériques dans un fluide), la loi de distribution de la matière en suspension, en fonction du rayon des particules. Les courbes ainsi obtenues,

(*) F. RIMATTEI. *Revue Médicale de France et des Colonies*, 1927, 4^e année, n^o 4, p. 209.

nues concordent parfaitement avec celles fournies par l'analyse microscopique des émulsions.

Cet exemple récent d'application de la méthode de photométrie photographique montre que cette méthode s'adapte très bien à l'étude des milieux troubles ; il est difficile d'imaginer la réalisation aussi parfaite d'un tel travail par l'emploi de la photométrie visuelle (nécessite d'un dispositif permettant d'étudier de très petites régions de l'émulsion, difficulté des réglages, etc...).

II. — Difficultés des mesures néphélométriques

1° RELATION ENTRE LES PROPRIÉTÉS OPTIQUES D'UN MILIEU TROUBLE ET LA QUANTITÉ DE MATIÈRE QU'IL TIENT EN SUSPENSION

Les calculs exposés dans l'introduction théorique montrent que pour certains milieux troubles (milieu trouble idéal de Lord Rayleigh, films colloïdaux de Maxwell-Garnett), la taille des particules intervient peu dans les phénomènes de la diffusion de la lumière, à condition que les particules diffusantes soient petites par rapport à la longueur d'onde de la lumière utilisée et la quantité de lumière émise est, toutes choses égales d'ailleurs, proportionnelle à la concentration.

Pour des particules dont la taille est peu inférieure ou égale à la longueur d'onde, l'influence de la taille et de la forme des particules est très grande sur l'émission et l'absorption du milieu trouble, si celui-ci est suffisamment dilué pour que chaque particule puisse être considérée comme agissant isolément.

Dans ce cas, il est évident que si des changements de forme et de taille se produisent pendant les opérations de dosage, les résultats obtenus varieront avec le moment où la mesure est faite, et aucune méthode sérieuse ne pourra être établie pour déterminer la quantité de matière diffusante tenue en suspension par le milieu trouble.

Au point de vue qualitatif, il est très facile de se rendre compte du changement de propriétés optiques d'une suspension dont les grains grossissent. Il suffit de considérer ce qui se passe quand on ajoute à une solution très diluée d'azotate d'argent une quantité convenable d'acide chlorhydrique. Au début, la matière précipitée (chlorure d'argent) est finement divisée, le milieu trouble a des propriétés optiques voisines de celles du milieu trouble idéal (émission et absorption fortement sélectives, polarisation rectiligne à peu près complète). Vers la fin, au contraire, les quantités de lumière émise ou transmise varient peu avec la longueur d'onde et la polarisation a fortement diminué.

De l'étude quantitative de ce phénomène (Boutaric (58), Chéneveau et Audubert) (59), il résulte cependant que si on considère le précipité au

moment où les particules ont un diamètre suffisamment grand (compris vraisemblablement entre 1.7 et 8 μ), l'absorption est une fonction continue de la masse totale M des grains en suspension, et dans des limites bien déterminées, il est possible de relier M à l'absorption par la formule :

$$1 - \frac{I}{I_0} = e^{-\frac{B}{M\beta}}$$

dans laquelle I_0 est l'intensité de la lumière incidente, I l'intensité de la lumière transmise B et β des constantes qui dépendent seulement de la nature des grains en suspension et de la longueur d'onde de la lumière employée.

Voici les nombres fournis par Chéneveau et Audubert pour le dosage des précipités de chlorure d'argent au moyen de la formule empirique donnée plus haut. Dans le tableau ci-dessous, M désigne la masse de chlorure d'argent en grammes par litre. La cuve employée avait une épaisseur de 8 centimètres :

M	0,055	0,0354	0,0177	0,0088
$\frac{I}{I_0}$	0,578	0,677	0,804	0,884

Les auteurs déduisent de ces résultats qu'ils ont pu apprécier des différences de 0,001 gr. par litre à 2 % près.

En ce qui concerne la précision des déterminations optiques, il faut faire remarquer que dans le mémoire cité ici, il est dit que la mesure de l'absorption est faite avec un spectrophotomètre de Féry donnant seulement une approximation de 4 à 5 %.

Quand il s'agit du dosage des précipités, il faut aussi prendre garde que la quantité de matière diffusante n'est pas toujours constante, soit que, si la sédimentation est trop rapide, une partie de la suspension s'est déposée au moment de la mesure, soit qu'il y ait retard à la précipitation comme cela se produit dans la décomposition des solutions étendues d'hyposulfite de sodium par un acide dilué (phénomènes de sursaturation observés par Keen et Porter (60), Boutaric, etc...).

Des remarques analogues peuvent être faites pour les autres milieux troubles, émulsions et solutions colloïdales dosés par néphélémétrie. Cependant il est plus facile de réaliser des systèmes stables avec des émulsions qu'avec des précipités. De même les propriétés optiques de certaines solutions colloïdales varient très lentement. Cette stabilité relative des émulsions et des colloïdes facilite l'étude préliminaire du milieu trouble à doser et accroît, par suite, la précision des mesures. Des faits exposés, il résulte que pour réaliser une méthode néphélémétrique convenable, il faut étudier d'abord soigneusement la constitution intime des

solutions à analyser et faire en sorte que cette constitution, si elle se modifie avec le temps, ne subisse que des changements assez faibles ou assez lents pour ne pas troubler la signification des mesures optiques.

2° STABILITÉ DES MILIEUX TROUBLES NATURELS

Il faut donc examiner à présent quels sont les principaux facteurs physiques et chimiques de l'évolution des milieux troubles et signaler les précautions à prendre pour faire des dosages néphélémétriques exacts.

Dans le cas des suspensions, l'agitation du mélange, la viscosité, la température jouent un rôle important.

Keen et Porter ont montré que l'évolution des précipités de soufre, produits en décomposant une solution aqueuse d'hyposulfite de sodium par l'acide chlorhydrique, est fortement influencée par la température. De même les recherches détaillées et très complètes, effectuées à l'Institut Prophylactique de Paris par le docteur Vernes (61) et par ses collaborateurs, mettent en évidence l'action du mélangeur sur la stabilité des suspensions.

Il sera donc souvent nécessaire de maintenir constante la température du milieu trouble, au moyen d'un thermostat, de régler la vitesse d'agitation de la solution par un mélangeur spécial (voir l'appareil de Vernes décrit dans les publications de l'Institut Prophylactique de Paris) ou d'ajouter de la gomme arabique pour augmenter la viscosité du système et ralentir suffisamment son évolution.

En somme, on devra mettre en œuvre les moyens appropriés pour que des mesures optiques, effectuées à deux instants différents sur le même milieu trouble ou sur deux milieux appartenant à la même catégorie (par exemple deux précipités de chlorure d'argent ayant des concentrations voisines), soient susceptibles de recevoir une interprétation correcte.

La constance de la constitution intime du système à doser pourra quelquefois être contrôlée par une mesure auxiliaire (détermination de la conductibilité du liquide, de l'indice, etc...).

De ce qu'on vient de dire il ne faudrait pas conclure que toutes ces précautions sont toujours indispensables.

Arisz (62) a montré, en étudiant par la méthode de photométrie photographique la lumière diffusée par les solutions de gélatine, que la température a peu d'influence sur ces solutions colloïdales quand la concentration en gélatine est convenablement choisie. C'est, par suite, à l'expérience seule qu'il appartient de décider, dans chaque cas particulier, ce qu'il faut faire pour remédier aux changements qui peuvent se produire, pendant le dosage, dans la constitution intime du milieu trouble étudié.

On a vu d'ailleurs, à propos du néphélectromètre de Kugelmans, que si la néphélémétrie nécessite la stabilité relative des systèmes hétérogènes, elle peut servir parfaitement à étudier l'évolution d'une solution qui se transforme plus ou moins rapidement.

Les difficultés des méthodes néphélémétriques se rapportent donc à deux séries d'opérations bien distinctes :

1° Des mesures optiques dont la technique, aujourd'hui bien fixée, est généralement indiquée par le constructeur qui fournit l'appareil néphélémétrique, ou qu'on acquiert assez facilement en s'exerçant, au besoin, sur des étalons solides de diffusion ou d'absorption.

2° Des manipulations chimiques, dilution, préparation et emploi des réactifs sensibles, homogénéisation, etc., qui réclament l'attention soutenue, la minutie dans les opérations requises dans les déterminations ordinaires de la chimie analytique. C'est entre ces deux catégories de travaux (optiques et physico-chimiques) que doit se répartir raisonnablement l'effort de celui qui se livre à des recherches néphélémétriques.

Il faut d'ailleurs rappeler une fois de plus que ces méthodes néphélémétriques sont avantageuses, surtout là où l'emploi des autres méthodes est impossible ou peu commode, comme dans le cas du dosage de très faibles quantités d'arsenic dans les organes des animaux ou des végétaux.

On ne doit pas attendre d'elles une précision très grande, mais il faut autant que possible utiliser des appareils simples et fournissant rapidement le résultat cherché, ce qui n'exclut pas l'emploi de dispositifs compliqués mais précis, ces derniers ayant pour principal objet le contrôle des appareils usuels et la justification des procédés de la pratique courante.

3° PRÉCISION DES DÉTERMINATIONS NÉPHÉLÉMÉTRIQUES

Pour compléter cette étude théorique élémentaire des méthodes néphélémétriques, il faudrait passer en revue les principaux résultats relatifs à l'analyse des solutions troubles.

Comme il existe un nombre très considérable de mémoires sur la question et qu'il nous est impossible d'en citer même une faible partie, nous nous contenterons de donner quelques exemples pour fixer l'ordre de grandeur des quantités mesurées et la précision des dosages.

Nous mentionnerons en premier lieu le travail de M. Delaville et M^{me} J. Belin (63) sur le dosage néphélémétrique de petites quantités d'arsenic, non seulement parce que c'est un travail récent (janvier 1927), mais parce qu'il contient, en même temps que l'indication précise du mode opératoire suivi, les expériences de contrôle de la méthode employée.

Voici, d'après les auteurs, la manière de procéder : On prend 5 centimètres cubes de liquide à doser qu'on place dans un tube à essai bien propre, et on ajoute 5 centimètres cubes de réactif de Bougault filtré et on opère de même avec une solution étalon placée dans un deuxième tube à essai. Les tubes à comparer sont mis pendant une demi-heure au bain-marie bouillant, puis refroidis, et leur contenu versé dans chacun des deux godets du néphélémètre. On doit regarder la solution étalon sous une épaisseur convenable pour réaliser une bonne égalité des plages, et on fait la comparaison pour deux épaisseurs différentes de la solution étalon.

On remarquera ici qu'on a pris un certain nombre de précautions pour que les liquides troubles examinés possèdent une stabilité suffisante et pour se mettre à l'abri des erreurs accidentelles. (L'intéressant mémoire de Chéneveau et Boussu (64) sur le dosage du calcium, montre bien aussi la mise en application des recommandations indiquées plus haut à propos de l'étude préliminaire des milieux troubles à doser).

M. Delaville et M^{me} J. Belin, avec une solution étalon dont la concentration est de 0,001 milligramme par centimètre cube, ont dosé une solution arsenicale renfermant 0,005 milligramme, dans le même volume ils ont trouvé comme résultat 0,00504 milligramme par centimètre cube, donc une erreur relative de 0,75 %. Pour des solutions plus diluées, la précision est moins grande (liqueur étalon 0,000625 milligramme par centimètre cube, chiffre à trouver 0,000625, chiffre fourni par l'analyse 0,000555) et atteint seulement 11 %. L'erreur relative varie donc avec la concentration qu'on veut déterminer et aussi avec les appareils employés ou la nature des corps dosés.

Dans les dosages d'albumine de Bénard et Laborde, pour des concentrations comprises entre 0,1 et 0,8 o/oo, la précision varie de 5 à 10 %.

Quand la solution d'albumine en contient seulement un millième, la précipitation se trouve indépendante de la température entre 3° et 23° centigrades, et les propriétés optiques sont peu influencées par l'adjonction d'une petite quantité de sulfate d'ammoniaque et par une teneur plus ou moins grande en chlorure de sodium ; elles sont au contraire fortement modifiées si on fait varier la dilution de l'acide trichloracétique employé pour obtenir la précipitation.

Donc ici précision moyenne de 6 % pour des concentrations de l'ordre du millième.

D'autres auteurs indiquent des résultats bien supérieurs. Kleinmann et Rona (65) affirment avoir dosé des solutions d'albumine renfermant de 0,6 à 6 milligrammes pour 20 centimètres cubes (concentration moyenne de l'ordre du dix millième) avec une erreur relative de 1 %.

W. Bloor (66) arrive à analyser des solutions d'acide phosphorique n'en contenant que 0,03 milligramme par 50 centimètres cubes (soit 0,6 milligramme par litre !) avec une approximation de 1 %.

Ces derniers chiffres paraissent représenter la limite de ce que peuvent donner les méthodes néphélométriques utilisant des appareils visuels, mais on ne doit pratiquement pas compter sur une précision si grande dans les mesures courantes.

III. — Conclusions générales de l'étude théorique

En résumé, on dispose en néphélométrie et en diaphanométrie d'un grand choix d'appareils. Les néphélomètres visuels, les plus employés, sont assez commodes, en ce sens qu'ils livrent presque instantanément et sans grand apprentissage le résultat cherché ; ils permettent de suivre commodément l'évolution d'un milieu trouble qui se transforme rapidement. Mais la sensibilité de l'œil très variable avec la longueur d'onde (il est par exemple assez difficile, dans la plupart des appareils visuels, de constater une égalité rigoureuse des plages dans le violet), la fatigue inévitable de l'organe de la vision, quand il s'agit de faire une longue série de mesures, limitent la précision des appareils qui est pratiquement comprise entre dix et un pour cent.

Par la méthode de photométrie photographique, on atteint aisément la précision optique de 1 %. On peut, en outre, étudier des milieux troubles diffusant très peu de lumière, ou découvrir, comme dans le travail précédemment cité, des propriétés très intéressantes de ces milieux ; d'ailleurs on a vu, et on verra plus loin, qu'avec un matériel assez simple on peut réaliser un néphélomètre photographique. Mais dans cette méthode il faut prendre un certain nombre de précautions ; on doit fixer la technique employée dans tous ses détails, c'est moins rapide et, en général, moins commode que la méthode visuelle quand il s'agit de doser un précipité qui se sédimente rapidement (à moins de faire de la chronophotographie néphélométrique).

La pile thermoélectrique s'est montrée très utile dans quelques déterminations néphélométriques mais elle exige, comme les autres méthodes de photométrie électrique, des réglages assez délicats et semble devoir être remplacée en néphélométrie d'absorption par la cellule photoélectrique dont H. Halban et J. Einsenbrand (67) ont montré la supériorité, au point de vue de la précision, sur les méthodes visuelle et photographique.

Je dirai, pour conclure, que la néphélométrie et la diaphanométrie appliquées correctement jouent un rôle important en chimie analytique dans le domaine particulier que leur assigne leur principe même, à savoir l'analyse rapide des solutions diluées d'un certain nombre de corps chimiques. Elles rendent, d'autre part, de grands services dans l'étude de certains phénomènes physico-chimiques (J. Stamm et The Swedberg, Choucrroun (68), etc.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

DOSAGE OPTIQUE DES SOLUTIONS AQUEUSES D'ARGYROL PAR NÉPHÉLÉMÉTRIE VISUELLE ET PAR NÉPHÉLÉMÉTRIE PHOTOGRAPHIQUE ET ESSAI DE COLORIMÉTRIE PHOTOGRAPHIQUE

Ce qui fait le principal intérêt des méthodes visuelles employées en néphélémétrie c'est, on l'a vu, leur grande sensibilité, la rapidité du mode opératoire, et, bien souvent aussi, leur facile réalisation. Mais si l'œil permet d'atteindre, par ces méthodes, des quantités infimes de matière en suspension dans des quantités notables de liquide, la précision des déterminations laisse fréquemment à désirer et, pour l'améliorer, il faut avoir recours à des appareils compliqués et coûteux sans pouvoir dépasser les limites que j'ai indiquées.

La plaque photographique, grâce à sa grande sensibilité à la simplicité des dispositifs qu'elle fait intervenir, a été utilisée avec succès pour étudier les propriétés optiques des milieux troubles et, dans certaines expériences (J. Stamm et the Swedberg), a permis de réaliser facilement de véritables mesures néphélémétriques. V. Auger (69), dans l'intéressant volume de la collection Armand Colin qu'il consacre à l'analyse chimique, signale l'intérêt que pourrait présenter l'emploi de la plaque photographique en chimie analytique. Halban et Eisenbrand, dans l'important mémoire cité plus haut, ont discuté aussi la précision de la détermination photographique du titre des solutions diluées par la mesure de leur absorption lumineuse. Les conclusions de ces auteurs (publiées au moment où mon travail expérimental était déjà très avancé) (*), sont le fruit de

(*) Voir F. Rimattei (70), Méthodes et dispositifs de néphélémétrie et de colorimétrie photographique. *Rev. Méd. de France et des Colonies*, 1927, n° 9, p. 509.

longues recherches réalisées avec une instrumentation très perfectionnée et ne se rapportent qu'aux solutions *colorées*, donc à l'absorption.

Je me suis simplement proposé de rechercher systématiquement, pour les solutions *troubles*, au moyen de dispositifs imités des appareils les plus simples de la néphélémétrie visuelle, s'il était possible d'étendre un peu le domaine de cette dernière en remplaçant l'œil par la plaque photographique que j'ai utilisée pour mesurer non seulement la lumière transmise, mais aussi la lumière diffusée par les milieux troubles étudiés, ce dernier procédé pouvant être plus avantageux quand il s'agit de solutions *troubles* diluées.

Mes recherches ont porté sur des solutions colloïdales aqueuses étendues d'argyrol, dont le titre peut être déterminé à la fois par néphélémétrie d'absorption et par néphélémétrie de diffusion, et dont la stabilité est suffisante pour permettre l'emploi de la photométrie photographique. J'ai fait aussi la colorimétrie photographique de quelques solutions très diluées de permanganate de potasse afin d'être renseigné sur la limite de sensibilité de la méthode photographique.

Conformément aux conclusions de la première partie de mon travail, j'ai fait précéder mes opérations photographiques de l'étude détaillée, par la méthode visuelle, de propriétés optiques des solutions que je désirais photographier. J'ai déterminé successivement l'influence de la concentration de la température et du temps sur l'absorption lumineuse des solutions aqueuses d'argyrol et j'ai profité de ces recherches (destinées principalement à fournir les données indispensables à l'application correcte de la méthode photographique), pour comparer la sensibilité, la précision et le champ d'application des principaux instruments de la néphélémétrie visuelle (échelle des types, colorimètre, spectrophomètre. J'ai pu ensuite, en confrontant les résultats du calcul et ceux de l'expérience, préciser, sur des exemples concrets, le véritable caractère des instruments décrits dans mon étude théorique, qui se trouve ainsi complétée et reliée à mes recherches expérimentales, dont l'exposé est divisé de la manière suivante :

Etude d'un dispositif simple de néphélémétrie photographique ;

Etude spectrophotométrique des solutions aqueuses d'argyrol et comparaison des résultats obtenus dans l'analyse de ces solutions par les différents procédés de néphélémétrie visuelle ;

Néphélémétrie photographique d'absorption des mêmes solutions ;

Essai de colorimétrie photographique ;

Néphélémétrie photographique de diffusion ;

Sensibilités comparées de la néphélémétrie visuelle et de la néphélémétrie photographique.

CHAPITRE PREMIER

ETUDE D'UN DISPOSITIF SIMPLE DE NÉPHÉLÉMETRIE PHOTOGRAPHIQUE

I. — Principe du néphélémètre photographique

Quand on envoie un faisceau lumineux monochromatique à travers une solution trouble, on a vu que celle-ci émet par unité de volume une certaine quantité de lumière de même longueur d'onde, qu'on peut déterminer en la faisant agir sur une plaque photographique dont on mesure le noircissement.

La même opération répétée sur plusieurs solutions troubles de même constitution (par exemple des suspensions de chlorure d'argent de titres divers, des solutions colloïdales d'argyrol, etc...) et dont les titres différents sont exactement connus (les conditions d'éclairage, d'émission, de pose, etc... étant identiques pour toutes les solutions, il peut arriver qu'on puisse établir une relation univoque entre le titre τ des solutions et le noircissement correspondant (densité optique ζ de la plaque photographique) et tracer la courbe représentative de la fonction $\tau = f(\zeta)$, qui peut être utilisée pour le dosage des solutions troubles de la même catégorie

Ce procédé sera grandement facilité (c'est là une généralisation originale de la méthode néphélémétrique dite de « l'échelle des types ») si on photographie simultanément sur la même plaque la solution à analyser et des solutions de la même catégorie dont les titres sont connus, tous ces liquides étant placés dans des conditions optiques identiques. Si, d'autre part, on possède une valeur approchée du titre inconnu, il suffit, pour terminer l'analyse optique, de tracer seulement une portion de la courbe $\tau = f(\zeta)$ au voisinage du point correspondant à la valeur x et,

par suite, de considérer un petit nombre de solutions-types convenablement choisies.

La méthode est également applicable si on fait agir sur la plaque, à la place de la lumière émise, la lumière transmise à travers une certaine épaisseur de solution. On aura alors à mesurer un coefficient d'extinction et, au point de vue opératoire, il n'y aura pas grande différence entre l'étude d'un liquide hétérogène (néphélémétrie) et celle d'une solution homogène colorée (colorimétrie), puisqu'il s'agit, dans les deux cas, de déterminer le titre en fonction du coefficient d'extinction. Mais si on désire réaliser vraiment des mesures de colorimétrie photographique, il faudra avoir recours aux déterminations photo-visuelles, c'est-à-dire éclairer le milieu trouble par de la lumière blanche, tamisée au besoin à travers un écran jaune et utiliser des plaques orthochromatiques. Dans ces conditions d'emploi, la plaque photographique a une sensibilité qui se rapproche de celle de l'œil et les résultats fournis par la méthode photographique peuvent être comparés plus aisément à ceux fournis par les colorimètres ordinaires.

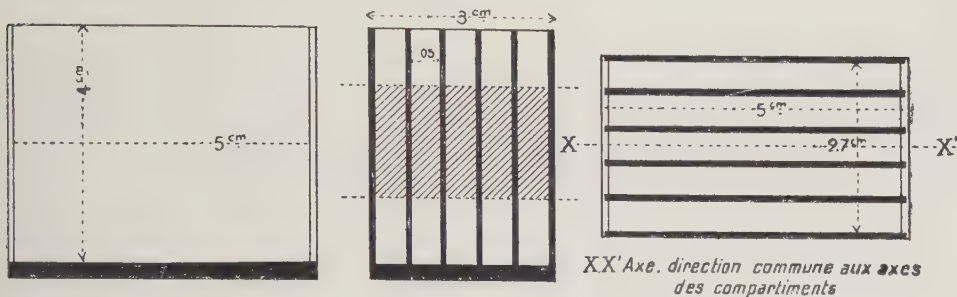
II. — Description de l'appareil

La partie essentielle de mon néphélémètre photographique est représentée par une cuve optique dont la base (dimensions intérieures) est un rectangle de $5 \times 2,7$ cm² et dont la hauteur égale 4 cm. Les deux faces latérales opposées, de dimensions $2,7 \times 4$ cm², sont constituées par une lame mince de glace transparente à faces parallèles. Les autres faces latérales, ainsi que le fond, sont faits d'une substance opaque, peu attaquable, de couleur noir mat. L'intérieur est divisé en cinq compartiments égaux par de minces cloisons longitudinales de même substance que le fond de la cuve. On a ainsi un ensemble de cinq cuves rectangulaires dans lesquelles l'épaisseur de liquide traversée par la lumière et les faces terminales sont identiques. Une lame rectangulaire de glace mince transparente à faces parallèles sert de couvercle commun aux cinq compartiments, met les liquides à l'abri des poussières et diminue l'évaporation.

Le volume d'un compartiment est seulement de $0,5 \times 4 \times 5$ cm³ = 10 cm³, ce qui est intéressant quand on ne dispose que d'une faible quantité du liquide à doser (analyse du sérum sanguin).

La nature des parois latérales, des cloisons et du fond permet d'éviter en grande partie les réflexions parasites, surtout si on emploie de la lumière incidente parallèle.

Ci-dessous trois schémas de la cuve néphélémétrique dont on va décrire les différents modes d'emploi :



III. — Fonctionnement et applications

1° DOSAGE PAR NÉPHÉLÉMETRIE D'ABSORPTION

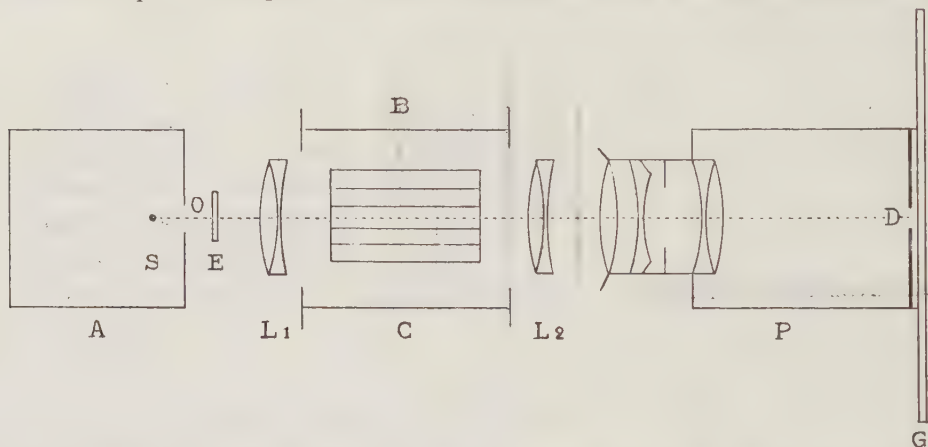
On commence par déterminer approximativement le titre de la solution étudiée en utilisant une « échelle de types », ou mieux en employant, si on l'a à sa disposition, un néphélémètre-colorimètre simplifié. On obtient ainsi rapidement le résultat cherché avec une erreur relative comprise généralement entre 10 et 15 %, soit x_1 le chiffre trouvé, on considère alors l'échelle de quatre types dont les titres, exactement déterminés, sont approximativement en progression géométrique et comprennent le titre x_1 , soit une série de cinq liquides dont la solution à analyser.

Chacun des liquides de la série est versé dans un des compartiments de la cuve C (généralement les concentrations vont en croissant ou en décroissant régulièrement d'un compartiment au suivant, les liquides le moins et le plus concentrés occupant les compartiments extrêmes).

On place ensuite la cuve sur le trajet d'un faisceau de lumière sensiblement monochromatique parallèle à l'axe des compartiments (produit par l'arrangement schématisé ci-dessous : source S, trou O, écran monochromatique E, lentille L_1 , caisse noire B renfermant la cuve C et portant des ouvertures pour laisser passer la lumière incidente et transmise).

Une lentille convergente L_2 recueille le faisceau à la sortie de la cuve et l'envoie à travers l'objectif d'un appareil photographique P qui donne, sur la plaque sensible, l'image nette de la partie frontale de C. Seule la partie centrale de cette image (celle qui correspond à la région hachurée dans le dessin de la cuve) est utilisée : un diaphragme rectangulaire D ($1.5 \times 1 \text{ cm}^2$) étant disposé convenablement contre la plaque photographique. Le châssis porte-plaque se déplace sur une glissière horizontale G, ce

qui permet de faire cinq poses différentes avec une bande de $4 \times 9 \text{ cm}^2$ et d'obtenir, par conséquent, quinze clichés avec une seule plaque 9×12 ,



découpée en trois bandes de $4 \times 9 \text{ cm}^2$ (*). Ainsi qu'on l'a indiqué au début le même montage s'applique à la détermination du titre des solutions vraies colorées en fonction de leur coefficient d'extinction et aux mesures colorimétriques elles-mêmes, analyses optiques dans lesquelles la méthode photographique se montre, au point de vue de la sensibilité, supérieure aux méthodes visuelles correspondantes.

2° DOSAGE PAR NÉPHÉLÉMÉTRIE DE DIFFUSION

En modifiant légèrement le dispositif employé ci-dessus, on peut doser des solutions troubles en mesurant la lumière diffusée par ces solutions, avantage appréciable, puisque la néphélémétrie par diffusion est supérieure à la méthode diaphanométrique quand il s'agit de liquides peu absorbants. Autrement dit, le néphélémètre que je viens de décrire est un néphélémètre universel.

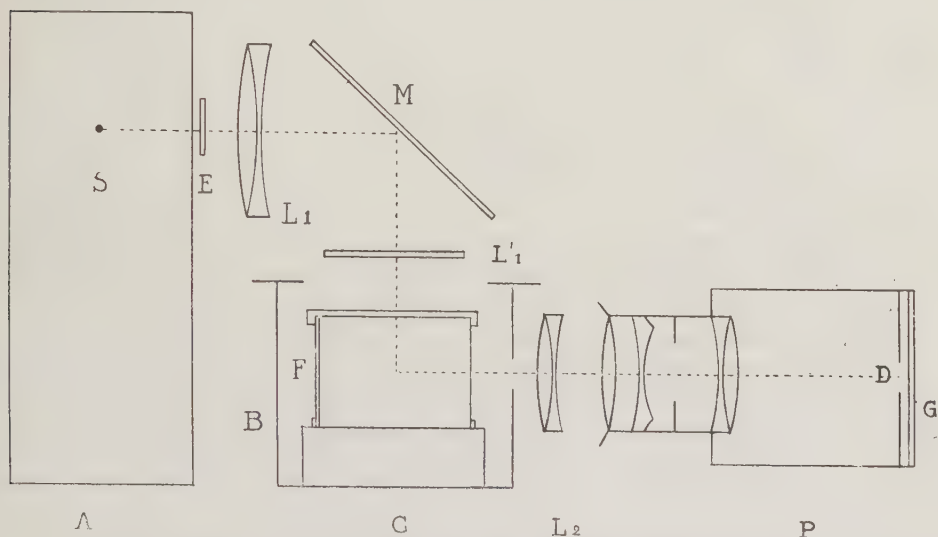
Le montage indiqué plus loin montre par quelles modifications on peut passer de l'étude de l'absorption à celle de la diffusion des solutions analysées. S est une source lumineuse intense (arc électrique ou même le soleil dans certains cas), M un miroir plan incliné (**), de manière à transformer le faisceau à peu près horizontal issu de S en un faisceau sensiblement vertical qui traverse la lentille cylindrique L_1 , dont les génératrices sont parallèles à l'axe des compartiments (ce qui permet de

(*) Dans les mesures précises on n'utilise que les parties centrales de la plaque.

(**) Il est quelquefois plus commode d'éclairer directement la cuve néphélémétrique, c'est-à-dire de placer S sur l'axe de la lentille cylindrique en supprimant le miroir H.

compenser l'effet des ménisques formés par la surface libre des liquides dans les cinq compartiments), le couvercle transparent et arrive dans le liquide, de manière à illuminer aussi uniformément que possible les milieux troubles examinés.

La boîte B à parois noircies est, cette fois, ouverte à la partie supérieure et fermée du côté opposé à l'objectif photographique : et l'on place, contre la face postérieure de la cuve, une plaquette noir mat servant de fond. La lentille L_2 et l'objectif sont disposés de façon à fournir sur la plaque une image nette de la partie centrale de la cuve.



Il faut remarquer en outre que par l'étude simultanée (impossible à réaliser par la méthode visuelle) des différents liquides constituant l'« échelle de types », des causes d'erreurs nombreuses s'éliminent (inexactitude des temps de pose parfois très courts, manque de constance de la source lumineuse qui éclaire les liquides à analyser, etc...). On n'a pas besoin de se préoccuper de la densité optique du fond du cliché, ni de faire intervenir la densité optique du solvant dans le calcul de l'opacité du corps actif (en solution ou en suspension) et, dans le cas de la néphélémétrie par diffusion, la lumière diffusée par le solvant pur. La courbe représentative obtenue en utilisant les valeurs non corrigées est une simple translation de la courbe correspondant à l'action optique réelle de la matière analysée.

En possédant un certain nombre de cuves analogues, mais dont les épaisseurs et le nombre de compartiments peuvent être assez différents, on pourra faire des études très variées et très complètes sur les milieux troubles ou colorés à analyser (par exemple étudier simultanément l'influence

de la concentration et de la température sur les propriétés optiques d'une certaine catégorie de milieux troubles).

3° RENSEIGNEMENTS TECHNIQUES

Voici quelques détails complémentaires relatifs au fonctionnement de ce néphélémètre photographique.

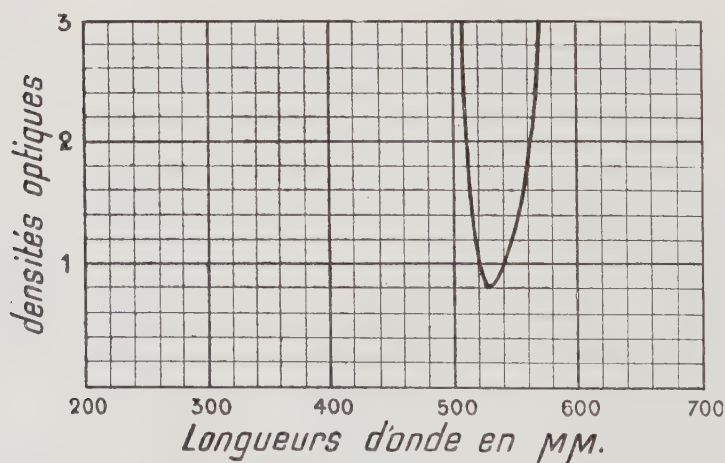
Comme source lumineuse S on utilise une lampe à arc de tungstène « Philipps », alimentée par du courant alternatif (220 volts, 50 périodes) ou une lampe à incandescence « Argentan » 100 bougies, 110 volts (*).

La source est placée dans une boîte rectangulaire en carton noir, munie d'une ouverture dont la position, la forme et la grandeur sont déterminées par la lampe utilisée et l'application que l'on en a vue. Un écran coloré E, doublé quelquefois par un verre diffusant blanc, joue le rôle de monochromateur et de réducteur d'intensité.

Pour les liquides dont l'absorption n'est pas trop grande dans le bleu et le violet, on met en E un filtre Wratten bleu n° 76 ϵ et on utilise des plaques ordinaires au lactate d'argent (Guilleminot). Si les solutions étudiées absorbent fortement les radiations de courte longueur d'onde, on remplace le filtre bleu par un filtre vert Wratten n° 74 ϵ et les plaques ordinaires par des plaques orthochromatiques.

On trouve ci-dessous les diagrammes relatifs aux spectres d'absorption des deux filtres employés. On a porté en abscisses les longueurs d'onde mesurées en $\mu\mu$ et en ordonnées les densités optiques.

SPECTRE D'ABSORPTION DU FILTRE VERT WRATTEN N° 74 ϵ

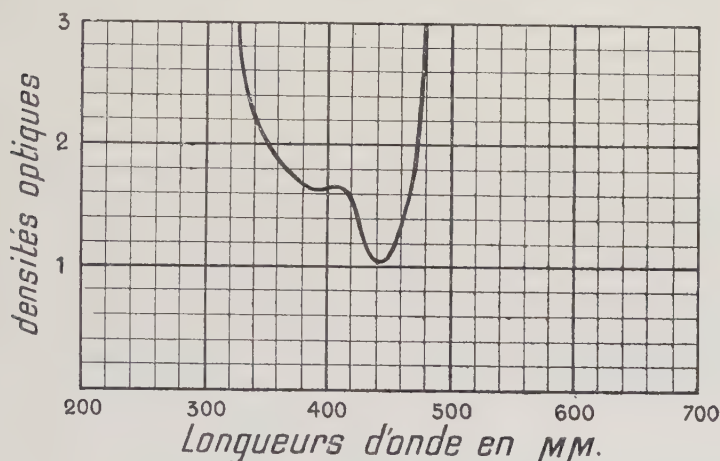


(*) On a utilisé aussi un arc au mercure devant lequel on plaçait des cuves absorbantes pour opérer en lumière monochromatique.

Ce filtre lumineux ne laisse passer qu'une bande étroite du spectre visible ; il a de plus une assez grande transparence. Pour la longueur d'onde $\lambda = 530 \mu\mu$ le filtre transmet 15,1 % de la lumière qu'il reçoit (ce qui correspond à une densité optique $d_{\lambda 530} = 0,821$) et constitue un monochromateur imparfait mais commode.

On peut en dire autant du filtre bleu violet n° 76 θ , si on ne considère que la lumière vraiment utilisée par l'œil dans les mesures néphélométriques ordinaires.

SPECTRE D'ABSORPTION DU FILTRE BLEU VIOLET WRATTEN N° 76 θ



Les lentilles L_1 et L_2 sont généralement des lentilles convergentes achromatiques dont les distances focales sont égales à 30 cm. L'objectif photographique est un « Tessar » Zeiss de 16,5 cm. de foyer.

Avant de photographier la cuve avec ses cinq solutions-types on fait un certain nombre d'essais préliminaires pour s'assurer si les compartiments (faces terminales, etc...) ont bien les mêmes propriétés optiques (on les remplit tous les cinq avec de l'eau pure et on prend un premier cliché) et pour déterminer le temps de pose le plus convenable donnant, pour les liquides étudiés, des noircissements facilement et exactement mesurables avec le photomètre dont on dispose. Une plaque 9×12 suffit largement pour cela.

Après développement, fixage, séchage de ces premières épreuves, on les mesure avec un opacimètre (je me suis servi pour cela d'un spectrophomètre Yvon transformé en microphomètre). Puis, avec ces indications, on obtient facilement les clichés définitifs qui sont mesurés à leur tour

et fournissent des documents nécessaires à la construction de la courbe représentative faisant connaître la valeur du titre cherché.

Des indications supplémentaires (composition des bains photographiques, manipulation des solutions, etc...) seront fournies à propos des opérations de néphélémétrie photographique exposées plus loin.

4° CALCULS RELATIFS AU FONCTIONNEMENT DU NÉPHÉLÉMÈTRE PHOTOGRAPHIQUE

Pour rendre compte du fonctionnement des dispositifs qu'on vient de décrire et abréger, autant que possible, les essais relatifs à l'établissement de la méthode étudiée, on peut essayer de calculer les phénomènes dans quelques cas simples et cela de la manière suivante :

a) *Néphélémétrie d'absorption et colorimétrie photographique.* — Soit e l'éclairement produit par le faisceau parallèle monochromatique tombant sur la cuve néphélémétrique, d la densité optique d'un des compartiments de cette cuve (faces de la cuve comprises), E l'éclaircissement produit par le faisceau à la sortie de la cuve, K la densité du système optique compris entre la cuve et la plaque photographique, $\hat{e}$ le noircissement de l'image du compartiment étudié sur la plaque ($\hat{e}$ étant compris dans la région d'exposition normale de cette plaque). On peut écrire les relations ci-dessous où ne figurent que des logarithmes décimaux :

$$(1) \quad \hat{e} = \gamma \left[\lg \left(\frac{E}{E_0} \right) - K \right] = \gamma \lg E - \gamma \lg E_0 - \gamma K$$

$$(2) \quad d = \lg \frac{e}{E} = \lg e - \lg E$$

γ et E_0 constantes caractéristiques de la plaque employée. En comparant (1) et (2), on tire :

$$(3) \quad \hat{e} = \gamma \lg e - \gamma d - \gamma \lg E_0 - \gamma K = \alpha - \gamma d$$

avec

$$\alpha = \gamma \lg e - \gamma \lg E_0 - \gamma K$$

On voit que α représente le noircissement produit par le faisceau utilisé quand on supprime la cuve néphélémétrique absorbante, ce noircissement étant supposé aussi dans la région d'exposition normale.

De l'expression

$$\delta = \alpha - \gamma d \quad (3)$$

on tire en différentiant

$$\Delta \delta = -\gamma \Delta d \quad (3')$$

A cause de la relation (3), on a aussi

$$d = \frac{\alpha - \delta}{\gamma} \quad (4)$$

d'où l'on tire

$$\left| \frac{\Delta d}{d} \right| = \left| \frac{\Delta \delta}{\alpha - \delta} \right| \quad (5)$$

on aura par suite

$$\left| \frac{\Delta d}{d} \right| \leq \left| \frac{\Delta \delta}{\delta} \right| \quad (6)$$

si

$$\left| \delta \right| \leq \left| \frac{\alpha}{2} \right| \quad (7)$$

On peut aller encore plus loin en supposant connue la relation qui existe entre le coefficient d'extinction ε de la solution défini par l'égalité

$$\frac{F_0}{F} = 10^{-l\varepsilon} \quad (8)$$

(F_0 flux incident, F flux à la sortie de l'absorbant, l , épaisseur de l'absorbant) et le titre τ de la solution.

Pour des solutions aqueuses d'argyrol dont le titre (rapport du poids d'argyrol au poids total de la solution) est compris entre 10^{-3} et 10^{-4} , on a sensiblement

$$\varepsilon = K\tau = 1850 \tau \quad (9)$$

(pour $\tau = 10^{-5}$, K vaut environ 3000).

Comme, d'autre part,

$$d = l\varepsilon + K'$$

(K' densité optique du compartiment rempli d'eau pure), on peut écrire :

$$\Delta d = l \Delta \varepsilon \quad (10)$$

et enfin à cause des relations (3')

$$\Delta \delta = -\gamma l \Delta \varepsilon \quad (11)$$

$$\Delta \delta = -1850 \gamma l \Delta \tau \quad (12)$$

obtenue en différentiant la relation (9) et en substituant le résultat obtenu dans la relation (11).

Dans mon dispositif $l = 5$ cm. si on prend $\gamma = 2$ il vient

$$|\Delta\delta| = 18500 \Delta\tau \quad (12)$$

Si on admet qu'on peut différencier à l'aide d'un microphotomètre des noircissements δ_1 et δ_2 , tels que

$$|\delta_1 - \delta_2| = 0,02$$

il en résulte qu'on pourra différencier théoriquement par néphélémétrie photographique d'absorption deux solutions aqueuses d'argyrol dont les titres sont respectivement τ et $\tau \pm \Delta\tau$ avec

$$\Delta\tau = \frac{0,02}{18500} = 1,08 \times 10^{-6}$$

Or, à l'œil nu, et même avec le secours d'un bon néphélémètre visuel, il est impossible, et en tous cas très difficile, de distinguer l'une de l'autre deux solutions aqueuses d'argyrol dont les titres compris entre 10^{-3} et 10^{-4} diffèrent de $\Delta\tau = 1,08 \times 10^{-6}$. Ainsi, même dans le cas défavorable de la néphélémétrie d'absorption, le calcul montre que la plaque photographique est supérieure à l'œil au point de vue de la sensibilité, à condition que les hypothèses faites ci-dessus ($\gamma \geq 2$ etc.) soient satisfaites.

En ce qui concerne la précision des déterminations par néphélémétrie photographique d'absorption, il ne faut pas oublier, ainsi qu'on l'a mentionné plus haut et conformément aux conclusions de Halban et Einsenbrand, que la courbe employée pour déterminer le titre inconnu est construite en utilisant seulement les excès $\delta_2 - \delta_1$, $\delta_3 - \delta_2$, etc., se rapportant à l'échelle de types photographiés et qu'on peut commettre des erreurs relatives très grandes dans la mesure de ces différences de noircissement (qui sont très petites quand les types de l'échelle ont des titres voisins les uns des autres).

Un exemple numérique emprunté aux mesures décrites plus loin met ce fait en évidence. Considérons une solution aqueuse d'argyrol de titre inconnu voisin de 5×10^{-6} ; en supposant que l'échelle de types photographiés permette d'utiliser le pouvoir de différenciation maximum de la méthode, on aura, pour cette détermination de titre, (K est ici égal à 2.950),

$$\Delta\tau = \frac{0,02}{2950 \times 5 \times 2} = 0,678 \times 10^{-6}$$

et par suite

$$\frac{\Delta\tau}{\tau} = \frac{0,678 \times 10^{-6}}{5 \times 10^{-6}} = 0,135$$

Soit seulement une approximation de 14 % ; et encore en supposant qu'aucune autre cause d'erreur (manque d'homogénéité de la plaque, etc.) n'intervienne dans les mesures.

Pour des dilutions encore plus grandes la néphélémétrie d'absorption ne fournit que des indications pour ainsi dire qualitatives mais qui peuvent être intéressantes. Ainsi lorsque, en néphélémétrie visuelle, on atteint la limite de sensibilité d'un réactif déterminé, on peut quelquefois reculer cette limite en photographiant simultanément sur la même région d'une plaque photographique deux tubes d'absorption identiques remplis, l'un de liquide pur, l'autre de liquide à analyser, ces deux liquides étant additionnés de la même quantité de réactif. La mesure des noircissements correspondant permet de différentier les deux liquides examinés, alors que l'œil, même avec l'aide du néphélémètre visuel, ne les distinguait pas l'un de l'autre. C'est un moyen détourné mais facile à réaliser pour accroître dans certains cas la sensibilité d'un réactif.

b) *Néphélémétrie par diffusion.* — La fonction $\delta = \varphi(\tau)$ n'est généralement pas linéaire mais pour les solutions diluées dont le titre est voisin d'un titre déterminé $\tau = 0,125 \times 10^{-5}$ par exemple on peut écrire, puisque τ est petit,

$$\delta = \delta_0 + K\tau$$

δ_0 étant une constante d'où

$$\Delta\delta = K\Delta\tau$$

L'expérience donne pour des solutions aqueuses d'argyrol de titre $\tau \neq 10^{-6}$, $K = 3.2 \times 10^5$ et par suite,

$$\Delta\tau = \frac{\Delta\delta}{K}$$

Or même avec un opacimètre pas très précis $\Delta\delta$ ne dépasse certainement pas 0,032 d'où

$$\Delta\tau = \frac{0,032}{3,2 \times 10^5} = 10^{-7}$$

On peut donc distinguer l'une de l'autre deux solutions dont les titres voisins de 10^{-6} ne diffèrent que de $\Delta\tau = 10^{-7}$

En néphélémétrie photographique d'absorption on trouverait pour les mêmes solutions ($K = 2.9 \times 10^4$) $\Delta\tau = 1,1 \times 10^{-6}$. Cette dernière

méthode est donc onze fois moins sensible que la néphélémétrie par diffusion. On a déjà signalé un fait analogue à propos de la néphélémétrie visuelle, fait qui peut d'ailleurs être prévu par le calcul dans le cas d'un milieu trouble idéal. Considérons, en effet, les différences de noircissement $\Delta\delta$ et $\Delta\delta'$ obtenues sur la même plaque avec deux liquides A et B de titres voisins contenus dans des compartiments contigus de la cuve néphélémétrique, ces compartiments étant supposés éclairés et diaphragmés de la même façon, les titres des liquides A et B étant respectivement τ et $\tau + \Delta\tau$. $\Delta\delta$ est relatif à l'emploi de la lumière diffusée, $\Delta\delta'$ à celui de la lumière transmise à travers une épaisseur l des deux liquides à comparer.

On a les relations suivantes :

$$\frac{\sigma}{h} = \frac{3}{16\pi} \quad (1)$$

σ coefficient de diffusion du milieu trouble, h son coefficient d'absorption relatifs à une longueur d'onde déterminée.

Mais $h = 2,302\varepsilon$

d'où $\sigma = K\varepsilon \quad (1')$

avec $K = \frac{3 \times 2,302}{16\pi} \neq 0,13$

D'autre part, si on désigne par δ_a et δ_b les noircissements correspondant, *en lumière diffuse*, aux liquides A et B, on a (en supposant qu'on a utilisé ici la région d'exposition normale)

$$\delta_a = \gamma (\lg m - \lg E_0 + \lg \sigma_a) \quad (2)$$

$$\delta_b = \gamma (\lg m - \lg E_0 + \lg \sigma_b) \quad (3)$$

$\lg m$ et $\lg E_0$ sont des constantes, σ_a et σ_b les coefficients de diffusion des liquides A et B.

En retranchant membre à membre (2) de (3), il vient :

$$\delta_b - \delta_a = \gamma (\lg \sigma_b - \lg \sigma_a) \quad (4)$$

Les titres τ et $\tau + \Delta\tau$ des liquides B et A étant supposés très voisins et la fonction $\tau = \psi(\tau)$ continue dans l'intervalle considéré, on écrira :

$$\Delta\delta = \delta_b - \delta_a \neq \frac{\Delta\sigma}{\sigma} \times \gamma \times \frac{1}{\lg e 10} \quad (5)$$

or, d'après la relation (1')

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma} = \frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon}$$

Finalement on a approximativement

$$\Delta\delta = \gamma \cdot \frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon} \times \frac{1}{\lg_e 10} \quad (6)$$

En utilisant la *lumière transmise* à travers une épaisseur l des deux liquides A et B, on obtiendrait une différence $\Delta\delta'$ sur la même plaque donnée par la relation

$$\Delta\delta' = \gamma l \Delta\varepsilon \quad (7)$$

En divisant membre à membre (6) et (7), il vient :

$$\frac{\Delta\delta}{\Delta\delta'} = \frac{1}{l\varepsilon} \times \frac{1}{\lg_e 10}$$

Il y aura avantage, en néphélémétrie photographique, à substituer la méthode par diffusion à la méthode par absorption toutes les fois que $l\varepsilon$ est inférieur à 0,4343. C'est ce qui se produit souvent pour des solutions troubles diluées.

Pour une solution aqueuse d'argyrol de titre $\tau \approx 10^{-6}$ et pour la longueur d'onde $\lambda = 550 \mu$, on a dans mon néphélémètre : $\varepsilon \approx 3 \times 10^{-3}$, $l = 5 \text{ cm.}$, d'où

$$\frac{\Delta\delta}{\Delta\delta'} = \frac{0,4343}{3 \times 10^{-3} \times 5} \approx 29$$

L'expérience donne pour ce rapport la valeur 10. Les solutions aqueuses d'argyrol ne se comportent pas comme un milieu trouble idéal, l'*absorption pure* jouant ici, comme dans les solutions colloïdales d'or, un rôle important.

On peut remarquer que l'emploi de la cuve néphélémétrique à compartiments contigus éclairés par le même faisceau élimine un certain nombre des difficultés rencontrées dans les mesures ordinaires de diffusion de la lumière : en particulier la détermination de la valeur absolue de la quantité de lumière envoyée par le milieu trouble dans une direction déterminée, car ici encore, on ne compare, on n'utilise que les différences de noircissements ; on fait en quelque sorte des mesures relatives suffisantes pour déterminer la courbe $\delta = \varphi(\tau)$. La constance de la source n'intervient pas plus ici que dans la néphélémétrie d'absorption.

Mais il ne faut pas non plus dissimuler la difficulté de l'opération, même entreprise dans ces conditions, apparemment avantageuses. Les quantités de lumière envoyées vers l'appareil photographique sont en

général très faibles. Les réflexions parasites ne peuvent être complètement évitées (l'éclat d'une paroi même noir mat si elle est directement éclairée est bien supérieure à l'éclat du liquide diffusant éclairé par le même faisceau) ; il est quelquefois nécessaire de faire des poses très longues (jusqu'à sept heures en lumière monochromatique) pendant lesquelles des changements peuvent se produire sinon dans les montages utilisés, du moins dans la constitution du système étudié.

Il est donc utile et parfois indispensable, dans l'application de la méthode photographique à l'analyse des solutions troubles, de connaître d'une façon précise les propriétés optiques des systèmes hétérogènes analysés en fonction de la longueur d'onde, de la concentration, de la température et du temps. C'est pour cela qu'après avoir déterminé approximativement la sensibilité de la méthode sur des solutions dans l'eau de permanganate de potasse ou d'acide picrique de titre connu, j'ai étudié, à l'aide du spectrophotomètre Yvon, l'absorption de la lumière par les solutions aqueuses d'argyrol que je voulais doser, puis j'ai comparé les résultats obtenus à ceux fournis, pour les mêmes solutions, par la méthode de l'échelle des types et par l'emploi du colorimètre de Dubosq.

CHAPITRE II

ANALYSE OPTIQUE DES SOLUTIONS AQUEUSES D'ARGYROL PAR LES DIFFÉRENTS PROCÉDÉS DE NÉPHÉLÉMETRIE VISUELLE ET COMPARAISON DES RÉSULTATS OBTENUS

I. — Préparation et propriétés générales des solutions aqueuses d'argyrol

L'argyrol est un colloïde d'argent préparé par voie chimique. Dans une intéressante thèse pour l'obtention du doctorat d'Université présentée le 5 juillet 1923 devant la Faculté de Pharmacie de Paris, A. Légier (71) a précisé les caractères physiques de ce corps (nature colloïdale, composition, teneur en principe actif) après en avoir fait l'historique et indiqué les procédés de fabrication.

J'emprunte à ce travail très complet sur les médicaments colloïdaux les renseignements généraux suivants relatifs à l'argyrol :

L'argyrol est obtenu au moyen du nitrate d'argent et de la vitelline (nucléoalbumine tirée du blanc d'œuf). Il se présente en écailles brunes, brillantes, solubles dans l'eau. Chauffé dans un creuset de porcelaine, le produit se carbonise et il se dégage une odeur de cheveux roussis. Au rouge, on obtient des cendres solubles dans l'acide azotique. Cette solution donne, par addition d'acide chlorhydrique, un précipité caséeux entièrement soluble dans l'ammoniaque. La solution aqueuse d'argyrol à 1 % précipite :

1° Par les sels des métaux lourds, So^4Cu , So^4Zn , HgCl^2 ; avec ce dernier, la liqueur se décolore et on obtient finalement un précipité blanc bleuâtre ;

2° Par l'acide picrique, le tannin, le perchlorure de fer, le sous-acétate de plomb.

Le sulfhydrate d'ammoniaque la colore en noir sans la précipiter.
Elle donne la réaction de Millon et la réaction xantho-protéique.
L'argyrol contient environ 20 % d'argent.

A. Légier a comparé entre eux différents échantillons d'argyrol au point de vue physique (densité, cryoscopie, conductibilité des solutions aqueuses à 5 %), et au point de vue chimique (humidité, cendres, dosage de l'argent, dosage de l'azote total).

Sous le même aspect (écailles brunâtres), les échantillons étudiés possèdent des constantes physiques peu différentes et parfois des constantes chimiques qui varient notablement d'un échantillon à l'autre. Ainsi, en ce qui concerne le principe actif, l'argent, l'échantillon n° 1 renferme 18,9 %, l'échantillon n° 2 19,5 % et l'échantillon n° 3 seulement 10,7 % du produit desséché !

Les solutions aqueuses d'argyrol étudiées plus loin ont été préparées à partir d'un échantillon unique conservé dans un flacon de verre bouché à l'émeri.

Pour caractériser cet échantillon, je me suis contenté d'en doser l'argent total en suivant la méthode indiquée par Denigès (72) dans son *Précis de chimie analytique*.

Je dessèche l'argyrol à l'étuve à 80° et j'en pèse 0,5 gr. que je chauffe au rouge dans un creuset de porcelaine en ajoutant ensuite de l'acide azotique étendu de son volume d'eau, et je continue à chauffer doucement jusqu'à disparition des vapeurs nitreuses. Je verse alors la solution azotique dans un verre de Bohême. Je lave plusieurs fois le creuset avec de l'eau distillée et j'ajoute les eaux de lavage au liquide du verre de Bohême. J'introduis alors dans ce liquide d'abord huit cm³ d'ammoniaque, puis vingt cm³ de solution décimale de cyanure de potassium, de l'eau distillée et un cm³ d'iodure de potassium à 10 %. Enfin, je verse peu à peu la solution décimale d'azotate d'argent jusqu'à lonche persistant.

J'ai trouvé que l'échantillon d'argyrol utilisé avait une teneur en argent égale à 19,7 % du produit desséché à 80°.

J'ai, d'autre part, mesuré le coefficient d'extinction ε pour la longueur d'onde $\lambda = 550 \mu\mu$ des solutions de titre 10^{-3} de même âge (solutions étalons) correspondant à différentes prises de l'échantillon. Les chiffres fournis par l'expérience sont donnés ci-dessous :

$$\varepsilon_1 = 1,84, \varepsilon_2 = 1,83, \varepsilon_3 = 1,85, \varepsilon_4 = 1,83$$

Etant donné la précision du spectrophotomètre employé et les densités optiques mesurées (environ égales à 2), je considère que ces différents étalons présentent la même absorption pour la lumière verte ($\lambda = 550 \mu\mu$), ce qui garantit jusqu'à un certain point l'homogénéité et

l'inaltérabilité (pendant la durée des expériences) de l'argyrol qu'on a utilisé, au moins en ce qui concerne les applications optiques mentionnées plus loin.

Les solutions étalons (solution de titre $\tau = 10^{-3}$) sont préparées en dissolvant un gramme d'argyrol desséché à 80° (pesé avec une balance sensible au dixième de mgr.) dans de l'eau distillée de conductibilité $\gamma = 1,3 \times 10^{-6}$ mhos cm. cm² (*) de manière à obtenir un kgr. de solution.

Les solutions diluées sont aussi obtenues par pesée. Malgré cela, la précision réalisée dans la détermination du titre des solutions n'est pas très grande ; pour les solutions dont le titre est compris entre 10^{-5} et 10^{-6} , elle varie entre $1/200^\circ$ et $1/100^\circ$. Dans bien des cas cette précision est suffisante pour le contrôle des déterminations néphélométriques.

Bien que les étalons secondaires soient en général préparés au moment du besoin, je conserve ces solutions diluées dans des ballons en verre de Bohême munis d'un bouchon rodé.

Les solutions aqueuses d'argyrol constituent des liquides bruns par transparence dont l'opacité est assez grande, même pour de faibles teneurs en argyrol. (Pour la région moyenne du spectre visible, $\lambda = 550 \mu\mu$, une solution au millième ne transmet, à travers une épaisseur de un cm., que 1,5 % de la lumière qu'elle reçoit ($\frac{F}{F_0} = 0,015$, F_0 flux incident F flux transmis et la densité optique $D = \lg_{10} \left(\frac{F_0}{F} \right) = 1,85$).

Ces solutions présentent le phénomène de Tyndall (diffusent latéralement une partie de la lumière incidente). On trouve ci-dessous l'étude de leurs spectres d'absorption.

II. — Etude spectrophotométrique de ces solutions

1° DÉTERMINATION DU COEFFICIENT D'EXTINCTION DES SOLUTIONS AQUEUSES D'ARGYROL EN FONCTION DE LA LONGUEUR D'ONDE ET DU TITRE DE CES SOLUTIONS

a) Mode opératoire

Par des mesures préliminaires je me rends compte de l'ordre de grandeur des coefficients d'extinction à mesurer pour les différentes régions du spectre et pour des solutions aqueuses dont le titre varie de 10^{-3} à 10^{-5} et j'utilise, pour les mesures définitives, des cuves et des

(*) Voir F. Rimattei (73), « L'eau pure, sa préparation, son identification et sa conservation ». *Revue Méd. de France et des Colonies*, 1927, n° 1, 4^e année.

tubes d'absorption dont l'épaisseur est choisie de manière à fournir le coefficient d'extinction correspondant à une longueur d'onde et à un titre donnés, avec une erreur relative aussi petite que possible.

J'emploie, pour déterminer les coefficients d'extinction, le spectrophotomètre Yvon (*), dont le schéma a été donné plus haut et auquel on devra se reporter.

J'opère de la manière suivante : après avoir repéré la longueur d'onde correspondant au coefficient à mesurer, j'égalise les circuits [1] et [2] au moyen de deux Nicols auxiliaires N'_1 et N'_2 placés dans le circuit [1], les sections principales des Nicols N_1 et N_2 étant parallèles. J'introduis alors successivement dans le circuit [2] le même tube de longueur l contenant d'abord de l'eau pure puis la solution à étudier. Dans chaque cas, au moyen du Nicol N_2 , je réalise l'égalité des deux plages photométriques fournies respectivement par les circuits [1] et [2], ce qui fait connaître les densités optiques d_1 du tube rempli d'eau pure et d_2 du tube rempli de solution. La valeur du coefficient ε_λ cherché est

$$\varepsilon_\lambda = \frac{d_2 - d_1}{e}$$

A cause de la grande absorption des solutions aqueuses d'argyrol dans la région des petites longueurs d'onde et de la moindre sensibilité de l'œil dans cette région, j'ai exploré seulement la partie du spectre comprise entre $\lambda_1 = 495 \mu\mu$ et $\lambda_2 = 700 \mu\mu$.

Les meilleures déterminations ont été obtenues pour des longueurs d'onde voisines de $\lambda = 550 \mu\mu$, avec des erreurs relatives de 1 % environ (densités mesurées voisines de deux).

Comme l'absorption lumineuse des solutions colloïdales métalliques comporte à la fois une absorption due à la diffusion latérale et une absorption pure (voir les propriétés des solutions colloïdales métalliques dans l'étude théorique ci-dessus) et qu'on ignore l'action de la dilution sur les particules en suspension dans le liquide, j'étudie ci-dessous en détail les solutions de titres $\tau_1 = 10^{-3}$ (solution étalon) $\tau_2 = 0,5 \times 10^{-3}$, $\tau_3 = 0,333 \times 10^{-3}$ (faibles dilutions de la solution étalon) et la solution du titre $\tau_4 = 0,01 \times 10^{-3}$ grande dilution de l'étalon) qui sert d'étalon secondaire pour l'étude des solutions diluées.

Je détermine ensuite pour la longueur d'onde $\lambda = 550 \mu\mu$ la valeur du coefficient d'extinction pour des solutions dont le titre est compris entre 10^{-3} et 10^{-5} , de façon à connaître la relation $\varepsilon_{\lambda=550} = \varphi(\tau)$ et je recherche enfin, à l'aide du spectrophotomètre, l'influence de la tempé-

(*) Bovis (74) a discuté d'une façon très élégante et très complète, dans sa thèse, le fonctionnement du spectrophotomètre Yvon.

rature et du vieillissement sur l'absorption lumineuse de mes solutions. Voici les résultats obtenus :

b) *Spectres d'absorption des solutions aqueuses d'argyrol*
de titres $\tau_1 = 10^{-3}$, $\tau_2 = 0,5 \times 10^{-3}$, $\tau_3 = 0,333 \times 10^{-3}$, $\tau_4 = 0,01 \times 10^{-3}$

Les tableaux ci-dessous donnent, dans la première colonne, les longueurs d'onde exprimées en $\mu\mu$ et, dans la seconde, les valeurs correspondantes de ε . Les derniers chiffres après la virgule sont souvent donnés à simple titre d'indication et ne doivent pas être interprétés comme indiquant une précision supérieure à celle mentionnée plus haut et qui ne dépasse jamais 1 %.

TABLEAU A

COEFFICIENTS D'EXTINCTION ε_λ D'UNE SOLUTION AQUEUSE D'ARGYROL
 DE TITRE $\tau_1 = 10^{-3}$ A LA TEMPÉRATURE DE 20° C.

λ en $\mu\mu$	ε_λ	λ en $\mu\mu$	ε_λ
550	1.845	600	0,791
560	1.50	620	0,645
570	1.225	650	0,438
580	1.038	700	0,307
590	0,936	—	—

TABLEAU B

COEFFICIENTS D'EXTINCTION D'UNE SOLUTION AQUEUSE D'ARGYROL
DE TITRE $\tau_2 = 0,5 \times 10^{-3}$ A LA TEMPÉRATURE DE 20° C.

λ en $\mu\mu$	ϵ_λ	λ en $\mu\mu$	ϵ_λ
520	1.761	555	0,929
525	1.612	560	0,743
530	1.436	580	0,508
535	1.277	600	0,401
540	1.130	650	0,196
545	1.032	700	0,103

TABLEAU C

COEFFICIENTS D'EXTINCTION D'UNE SOLUTION AQUEUSE D'ARGYROL
DE TITRE $\tau_3 = 0,333 \times 10^{-3}$ A LA TEMPÉRATURE DE 20° C.

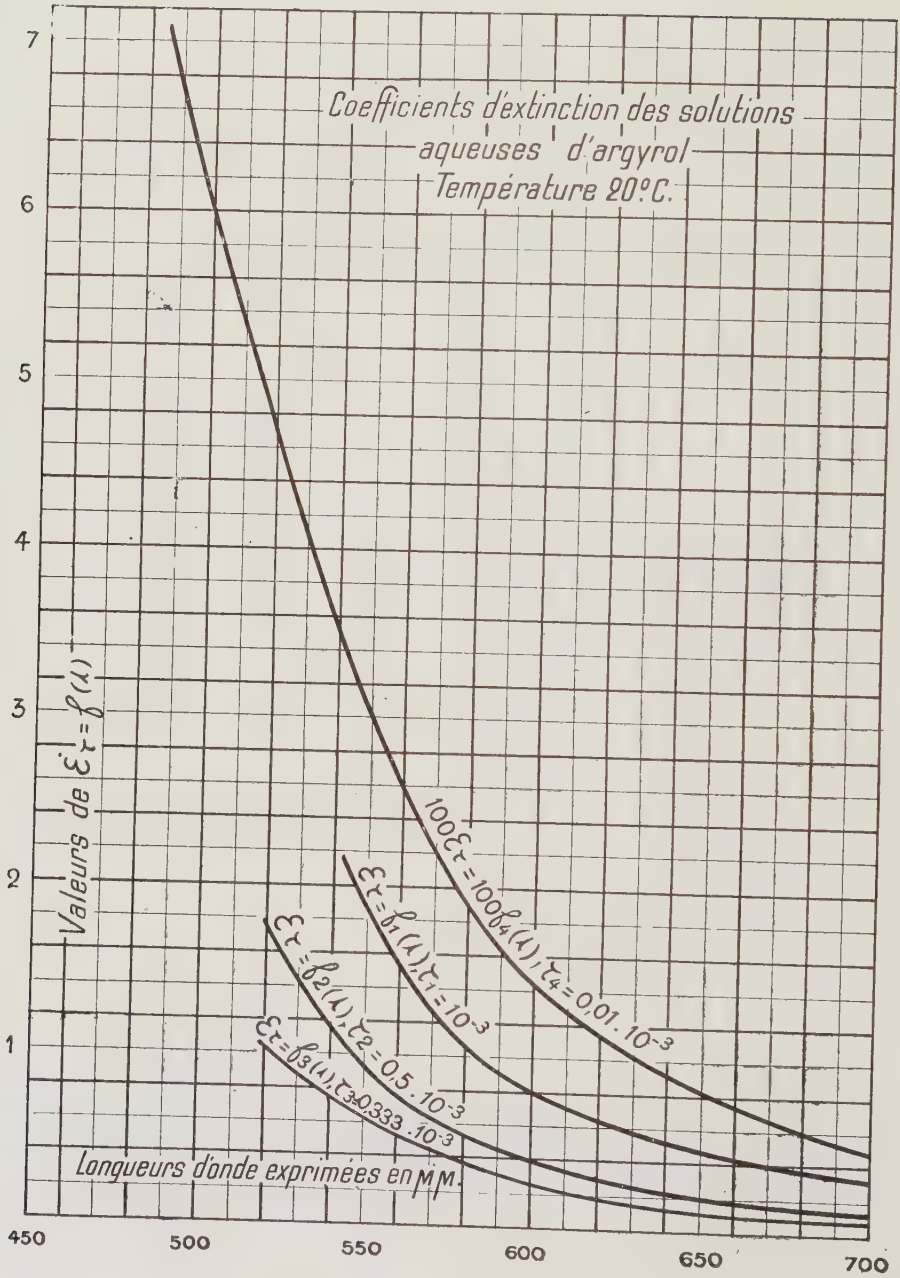
λ en $\mu\mu$	ϵ_λ	λ en $\mu\mu$	ϵ_λ
520	1.105	580	0,348
530	0,888	600	0,270
540	0,735	650	0,145
550	0,610	700	0,101
560	0,492	—	—

TABLEAU D

COEFFICIENTS D'EXTINCTION D'UNE SOLUTION AQUEUSE D'ARGYROL
DE TITRE $\tau_4 = 0,01 \times 10^{-3}$ A LA TEMPÉRATURE DE 20° C.

λ en $\mu\mu$	ε_λ	λ en $\mu\mu$	ε_λ
495	0,0641	580	0,0173
500	0,0586	590	0,0165
505	0,0568	595	0,0154
515	0,0502	600	0,0141
520	0,0467	610	0,0126
530	0,0396	620	0,0110
535	0,0368	630	0,00889
540	0,0350	640	0,0100
545	0,0315	650	0,008
550	0,0294	660	0,0067
560	0,0255	680	0,0057
570	0,0219	700	0,00487
575	0,0207	—	—

Les résultats contenus dans les tableaux A, B, C, D sont représentés graphiquement par le diagramme suivant obtenu en portant en abscisses les longueurs d'onde exprimées en $\mu\mu$ et en ordonnées les coefficients d'extinction correspondants.



A côté de chaque courbe représentative de la fonction $\varepsilon_{\tau} = f(\lambda)$ on a indiqué la valeur de τ relative à la solution étudiée.

Pour la solution de titre $\tau_4 = 0,01 \times 10^{-3}$ (étalon secondaire), on a pris comme ordonnées les valeurs de $100 f_1(\lambda)$ au lieu de $f_4(\lambda)$ afin de rendre plus aisément comparables l'absorption de cette solution diluée et celle des solutions plus concentrées.

On voit sur le diagramme de la page 84 quatre courbes de forme analogue traduisant une absorption notable dans la région des petites longueurs d'onde, absorption qui va en diminuant d'une manière continue du violet au rouge, où elle est assez faible.

Les solutions aqueuses d'argyrol étudiées présentent donc une large bande d'absorption continue, dont le maximum doit se trouver dans l'ultra-violet. Ces résultats sont analogues à ceux trouvés par Ehrenhaft (75) et par Müller (76) dans l'étude spectrophotométrique de certaines solution d'argent colloïdal.

Il résulte également de l'examen de ce diagramme qu'en diluant une solution aqueuse d'argyrol, on ne modifie pas d'une manière importante les caractères de son absorption lumineuse, ce qui est avantageux quand on veut utiliser la fonction $\varepsilon_{\lambda} = \varphi(\tau)$ au dosage néphélométrique des solutions aqueuses d'argyrol, qui est le but principal de cette étude.

Etude de la fonction $\varepsilon_{\lambda} = \varphi(\tau)$

A cet effet, j'ai déterminé pour des solutions dont le titre τ varie de 10^{-3} à 10^{-6} le coefficient d'extinction pour la longueur d'onde $\lambda = 550 \mu\mu$ au voisinage de laquelle, à cause de la forme de la courbe d'absorption et de la grande sensibilité de l'œil dans le vert, les mesures ont le maximum de précision.

J'ai réuni, dans le tableau E, les résultats relatifs à la fonction $\varepsilon_{\lambda=550} = \varphi(\lambda)$. Dans la première colonne figure le titre des solutions exprimées en millièmes, dans la deuxième le coefficient d'extinction pour $\lambda = 550 \mu\mu$ et pour le titre considéré ; dans la troisième colonne, j'ai donné la valeur du rapport $\frac{\varepsilon_{\lambda}}{\tau}$ pour $\lambda = 550 \mu\mu$

Sur le tableau E on remarque que le rapport $\frac{\varepsilon_{\lambda}}{\tau}$ n'est pas constant pour toutes les valeurs de τ utilisées.

TABLEAU E

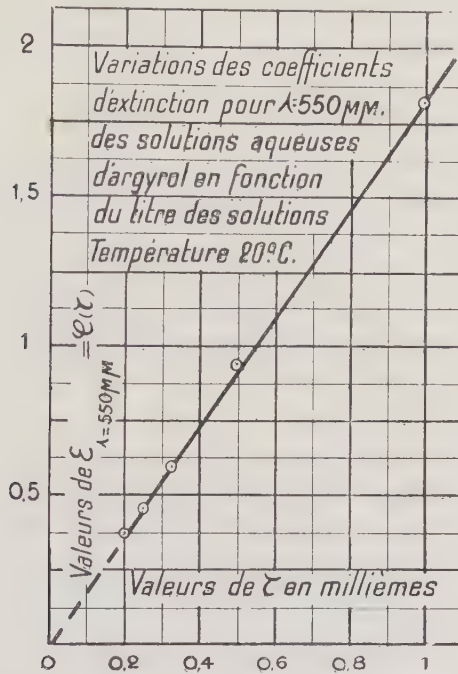
VALEURS DES COEFFICIENTS D'EXTINCTION POUR $\lambda = 550 \text{ }\mu\mu$ DES SOLUTIONS
AQUEUSES D'ARGYROL DE DIFFÉRENTS TITRES

τ en millièmes	$\varepsilon_{\lambda = 550}$	$\varepsilon_{\lambda} \frac{\tau}{\tau}$
1,000	1,845	1845
0,500	0,949	1898
0,333	0,610	1830
0,250	0,462	1848
0,200	0,370	1850
0,0485	0,0942	1962
0,020	0,0590	2950
0,010	0,0294	2940
0,001	0,0028	2800

J'ai représenté par deux diagrammes la fonction $\varepsilon_{\lambda = 550} = \varphi(\tau)$, à cause du grand intervalle de titres utilisés. La première courbe se rapporte à des solutions aqueuses d'argyrol dont le titre varie de 10^{-3} à $0,2 \times 10^{-3}$, la deuxième est relative aux solutions plus diluées.

On voit sur le premier diagramme cinq points qui se trouvent presque exactement sur une même droite passant par l'origine.

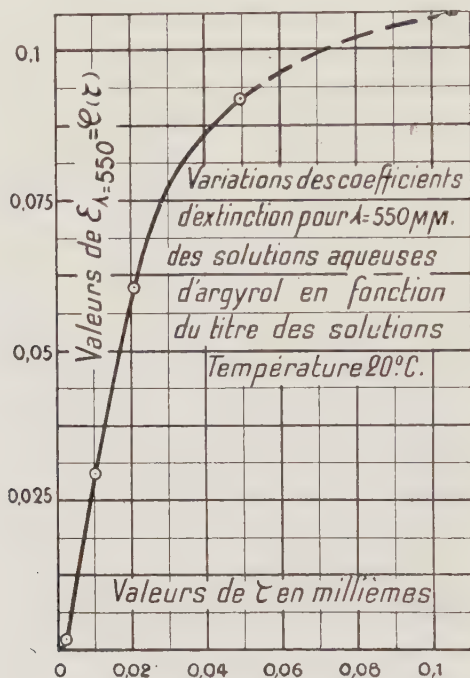
COEFFICIENTS D'EXTINCTION $\varepsilon_{\lambda=550}$ DES SOLUTIONS AQUEUSES D'ARGYROL
COURBE A (τ VARIANT DE 10^{-3} A $0,2 \times 10^{-3}$)



Donc, le coefficient d'extinction $\varepsilon_{\lambda=550} = \varphi(\tau)$ est, pour les faibles dilutions de la solution étalon ($\tau = 10^{-3}$) sensiblement proportionnel au titre de ces solutions. Cela résulte également de l'examen du tableau E, où l'on constate que le rapport $\frac{\varepsilon_{\lambda=550}}{\tau}$, pour les mêmes solutions, a une valeur qui, en tenant compte des erreurs expérimentales, est à peu près constante.

Le deuxième diagramme complète la représentation graphique de la fonction $\varepsilon_{\lambda=550} = \varphi(\tau)$ en ce qui concerne les grandes dilutions de l'étalon, (τ variant de $0,0485 \times 10^{-3}$ à $0,001 \times 10^{-3}$).

COEFFICIENTS D'EXTINCTION $\varepsilon_{\lambda=550}$ DES SOLUTIONS AQUEUSES D'ARGYROL
COURBE B (τ VARIANT DE $0,0485 \times 10^{-3}$ A $0,001 \times 10^{-3}$)



Enfin, j'ai utilisé les mesures que j'avais faites pour obtenir les diagrammes ci-dessus et des déterminations accessoires dont il n'a pas été fait mention (vérification de la loi des épaisseurs, etc.) pour comparer les densités optiques pour différentes longueurs d'onde de deux solutions aqueuses d'argyrol : l'une, la solution n° 1 de titre $\tau_1 = 10^{-3}$, observée à travers une épaisseur de 1 cm. ; l'autre, la solution n° 2 de titre $\tau_2 = \frac{10^{-3}}{20,6}$ contenue dans un tube d'absorption dont les faces terminales parallèles étaient distantes intérieurement de 20,6 cm.

Les résultats fournis par le spectrophotomètre figurent au tableau F dans la première colonne duquel se trouvent les longueurs d'onde exprimées en $\mu\mu$; dans la deuxième, les densités optiques de la solution n° 1 ; dans la troisième, celles de la solution n° 2, et dans la quatrième colonne, les différences $\Delta_2 - \Delta_1$, pour les densités correspondant aux mêmes longueurs d'onde.

TABLEAU F

DENSITÉS OPTIQUES COMPARÉES DE DEUX SOLUTIONS AQUEUSES
D'ARGYROL POUR DIFFÉRENTES LONGUEURS D'ONDE

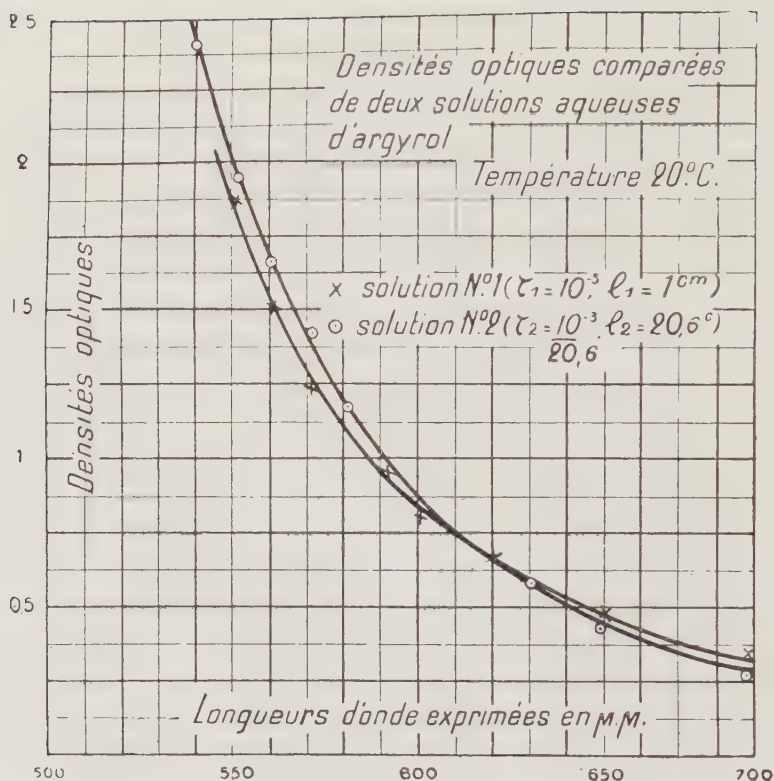
(SOLUTION N° 1 ; $\tau_1 = 10^{-3}$, $l_1 = 1$ cm.;

SOLUTION N° 2, $\tau_2 = \frac{10^{-3}}{20,6}$, $l_2 = 20,6$ cm.)

λ en $\mu\mu$	Δ_1	Δ_2	$\Delta_2 - \Delta_1$
540	»	2,38	»
550	1,845	1,94	+ 0,095
560	1,50	1,63	+ 0,13
570	1,225	1,395	+ 0,17
580	1,038	1,172	+ 0,134
593	0,950	»	»
600	0,791	»	»
620	0,645	0,63	— 0,015
630	»	0,570	»
650	0,438	0,415	— 0,023
700	0,307	0,280	— 0,027

Ce tableau montre que dans la région du spectre, où les mesures d'absorption lumineuse sont assez précises, les solutions n° 1 et n° 2 se distinguent l'une de l'autre, puisque les différences $\Delta_2 - \Delta_1$ sont, pour cette région, certainement supérieures aux erreurs expérimentales. Mais ces différences ne sont pas très considérables et c'est pour des titres voisins de $\frac{10^{-3}}{20,6}$ que le rapport $\frac{\varepsilon_{\lambda=550}}{\tau}$ cesse d'être constant et commence à croître.

J'ai représenté graphiquement les fonctions $\Delta_1 = f_1(\lambda)$, et $\Delta_2 = f_2(\lambda)$ en portant pour chacune des solutions, λ exprimé en $\mu\mu$ en abscisses, et les densités optiques correspondantes en ordonnées. Les deux courbes obtenues sont très rapprochées l'une de l'autre et se coupent en un point.



Ce dernier résultat confirme ce que j'ai dit de l'influence de la dilution sur les propriétés optiques d'une solution aqueuse d'argyrol : les courbes $\epsilon_\tau = f(\lambda)$ ont toutes même allure générale. Pour la région des titres correspondant à la courbe A (partie en traits pleins), c'est-à-dire pour τ variant de 10^{-3} à $0,05 \times 10^{-3}$, on peut admettre que la relation fondamentale employée en colorimétrie

$$l'\tau' = l\tau$$

s'applique à mes solutions.

Cela est encore vrai pour une autre partie de la courbe B (τ variant de $0,02 \times 10^{-3}$ à $0,001 \times 10^{-3}$).

2° INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE ET DU VIEILLISSEMENT SUR LES PROPRIÉTÉS OPTIQUES DES SOLUTIONS AQUEUSES D'ARGYROL

Je me suis borné à étudier l'influence de la température et du vieillissement sur la valeur des coefficients d'extinction relatifs à une longueur d'onde déterminée pour diverses solutions, mais simplement dans le but de savoir si $\varepsilon_\lambda = \varphi(\tau)$ peut être considéré comme constant dans les limites de mes expériences.

a) *Variations du coefficient d'extinction $\varepsilon_{\lambda=546}$ des solutions aqueuses d'argyrol en fonction de la température.* — J'ai constaté d'abord que le chauffage jusqu'à l'ébullition des solutions d'argyrol à différents titres ne produit pas de changement très notable, dans l'absorption de la lumière si on se contente d'observer à l'œil nu deux tubes identiques contigus remplis, l'un, avec la solution chauffée, l'autre, avec la même solution n'ayant pas subi l'action de la chaleur.

Pour mesurer les variations de ε_λ en fonction de la température, je divise la solution à étudier en deux parties A et B.

La partie A est portée à 60° dans un ballon, puis versée dans le tube à absorption dans lequel elle se refroidit ; un thermomètre au 1/10 de degré donne la température du liquide immédiatement avant et immédiatement après la mesure de ε_λ . La dernière mesure de ε_λ est faite à la température ambiante, puis je remplace dans le tube à absorption (vidé et lavé plusieurs fois avec le liquide témoin) le liquide chauffé par le liquide témoin (partie B).

Voici, à titre d'exemple, les résultats relatifs à une solution aqueuse d'argyrol de titre $\tau = 10^{-5}$, contenue dans un tube de 40 cm.. Dans la première colonne du tableau G figure la température moyenne centigrade t_m de l'expérience, dans la deuxième les densités optiques $\Delta_{\lambda=546}$

TABLEAU G

DENSITÉ OPTIQUE D'UNE SOLUTION AQUEUSE D'ARGYROL EN FONCTION
DE LA TEMPÉRATURE ($\tau = 10^{-5}$ l = 40 cm.)

Températures centigrades θ_m	$\Delta_{\lambda=546}$	OBSERVATIONS
41°	1.267	Liquide chauffé. d° d° d° d°
32°5	1.275	
28°	1.267	
25°25	1.253	
18°5	1.264	
15°5	1.263	Liquide témoin non chauffé.
15°5	1.265	

Les nombres de la deuxième colonne présentent entre eux des différences dont l'ordre de grandeur est celui des erreurs expérimentales ; il en résulte que le coefficient d'extinction $\varepsilon_{\lambda=546}$ d'une solution aqueuse d'argyrol de titre $\tau = 10^{-5}$ peut être considéré comme constant quand la température varie de 41° à 15°5 C. J'ai vérifié également, pour des solutions aqueuses de différents titres et pour des longueurs d'onde comprises entre $\lambda = 546 \mu\mu$ et $\lambda = 560 \mu\mu$, que le coefficient d'extinction $\varepsilon_{\lambda} = \varphi(\tau)$ n'est pas influencé par les variations de la température ambiante qui peuvent se produire même au cours d'expériences assez longues (θ variant de 10 à 28° C.).

Je me dispenserai donc de donner, à l'avenir, la température relative aux déterminations de néphélémétrie visuelle ou photographique, déterminations faites en grande partie à une température voisine de 20° C.

b) *Vieillessement*

α) Les déterminations mentionnées dans le tableau G ont duré neuf heures, au cours desquelles, on l'a vu, la densité optique $\Delta_{\lambda = 546}$ du tube de 40 cm. renfermant le liquide de titre $\tau = 10^{-5}$ s'est maintenue constante aux erreurs d'expérience près. Cette solution a été examinée 24, puis 48 heures après et a fourni, pour $\Delta_{\lambda = 546}$, les nombres 1,27 et 1,265. Je considère donc que, pour des expériences qui durent un ou deux jours et pour des dilutions de l'ordre de 10^{-5} , il n'y a pas lieu de se préoccuper du vieillissement.

β) *Solution de titre $\tau = 10^{-3}$.* — Les résultats figurent au tableau H. J'ai indiqué, dans la première colonne, l'âge de la solution, et, dans la deuxième, la valeur correspondante de $\varepsilon_{\lambda = 550}$.

TABLEAU H

COEFFICIENT D'EXTINCTION $\varepsilon_{\lambda = 550}$ D'UNE SOLUTION AQUEUSE D'ARGYROL
DE TITRE $\tau = 10^{-3}$ EN FONCTION DE L'ÂGE DE LA SOLUTION

Âge de la solution	$\varepsilon_{\lambda = 550}$
0 heure	1,84
1 heure	1,86
5 heures	1,84
40 heures	1,83
1 mois	1,78
6 mois	1,64

Il y a donc ici des variations lentes, mais dont il faut tenir compte si on veut utiliser pendant quelque temps la même solution-étalon.

D'autre part, au cours d'expériences qui ont duré quelques heures seulement, il n'a pas été possible de mettre en évidence, par la méthode spectrophotométrique visuelle, un changement quelconque dans une solution aqueuse d'argyrol primitivement homogène et dont j'examinais à des instants très rapprochés les différentes régions (haut et bas d'une cuve d'absorption de quelques centimètres de profondeur remplie avec le liquide étudié) sans agiter le liquide. Ce qui semble indiquer que s'il se fait une sédimentation de la solution elle est assez lente.

III. — Détermination par néphélémétrie visuelle d'absorption du titre des solutions aqueuses d'argyrol

1° MÉTHODE SPECTROPHOTOMÉTRIQUE

Je me suis servi des renseignements fournis par l'analyse optique détaillée des solutions aqueuses d'argyrol, entreprise dans le but de faciliter l'établissement d'une méthode de néphélémétrie photographique, pour chercher à connaître la précision que l'on peut atteindre dans la détermination spectrophotométrique du titre de ces solutions, c'est-à-dire en utilisant la courbe précédemment obtenue pour représenter la fonction $\epsilon_{\lambda=550} = \varphi(\tau)$.

Je donne ci-dessous trois exemples se rapportant à des liquides dont les titres sont très différents les uns des autres, afin de montrer l'influence de la dilution sur la précision réalisable avec un instrument déterminé. J'indique, dans chaque cas, le détail des opérations optiques et je compare le titre τ obtenu par pesée au titre τ' déterminé par le spectrophotomètre. Je calcule ensuite la différence $\tau - \tau'$ et l'erreur relative qui correspond à la mesure spectrophotométrique, la pesée étant considérée comme rigoureusement exacte.

a) Solution aqueuse d'argyrol dont le titre obtenu par pesée est $\tau_1 = 0,6 \times 10^{-3}$ à $\frac{1}{500}$ près, épaisseur de la solution : deux centimètres. Pour la longueur d'onde $\lambda = 550 \mu\mu$, la densité optique mesurée est égale à 2,23 et, par suite, $\epsilon'_{\lambda=550} = 1,115$, la courbe $\epsilon_{\lambda=550} = \varphi(\tau)$ donne $\tau'_1 = 0,605 \times 10^{-3}$; donc $\tau'_1 - \tau_1 = (0,605 - 0,600) \times 10^{-3} = + 0,005 \times 10^{-3}$, soit une erreur relative sur τ' un peu inférieure à un pour cent.

β) Solution aqueuse d'argyrol de titre $\tau_2 = 0,05 \times 10^{-3}$ (déterminé par pesée à $\frac{1}{200}$ près) contenue dans un tube d'absorption dont la longueur intérieure est de 25 cm., la densité optique mesurée pour $\lambda = 550 \mu\mu$ est égale à 2.38, soit $\varepsilon'_\lambda = 0,0952$ et $\tau'_2 = 0,0492 \times 10^{-3}$. Ici $\tau'_2 - \tau_2 = -0,0008 \times 10^{-3}$ et l'erreur relative sur τ'_2 est $\frac{0,05 - 0,0492}{0,0496} = 0,0161$.

γ) Solution aqueuse d'argyrol de titre $\tau_3 = 0,00857 \times 10^{-3}$ (déterminé par pesée à $\frac{1}{200}$ près) :

Je remplis avec cette solution un tube d'absorption de 40 cm (épaisseur de liquide maxima utilisable avec mon spectrophotomètre). Pour $\lambda = 550 \mu\mu$, la densité optique mesurée est 1,048, soit $\varepsilon'_\lambda = 0,0262$ et $\tau'_3 = 0,00892 \times 10^{-3}$; $\tau'_3 - \tau_3 = +0,00035 \times 10^{-3}$, ce qui fait une erreur relative sur τ'_3 égale à $\frac{0,00892 - 0,00857}{0,008745} = 0,04$.

Les résultats obtenus ci-dessus sont résumés dans le tableau I.

TABLEAU I

VALEURS DU TITRE DE QUELQUES SOLUTIONS AQUEUSES D'ARGYROL OBTENUES : 1° PAR PESÉE ; 2° A L'AIDE DU SPECTROPHOTOMÈTRE

Titre des solutions exprimé en millièmes		Différence $\tau' - \tau$ exprimée en millièmes	Erreur relative sur τ'
τ Valeur obtenue par pesée	τ' Valeur obtenue par le Spectrophot.		
0,600	0,605	+ 0,005	0,0083
0,0500	0,0492	— 0,0008	0,0161
0,00857	0,00892	+ 0,00035	0,04

Ce tableau montre que la précision de la détermination spectrophotométrique dépend de la dilution, ce qui était facile à prévoir, puisque,

d'une part, le spectrophotomètre fournit la valeur des densités optiques avec une erreur *absolue* minimum égale à 0,01, et que, d'autre part, l'épaisseur de liquide maximum utilisée est égale à 40 cm. La manière dont la courbe $\varepsilon_{\lambda} = \varphi(\tau)$ a été déterminée intervient aussi. Quand cette courbe se réduit à une droite, l'opération est aisée et la mesure d'optique du titre plus précise. Il résulte aussi des nombres du tableau I que si on veut obtenir, à l'aide du spectrophotomètre employé, le titre des solutions aqueuses d'argyrol diluées avec une erreur relative de l'ordre de 5 %, on ne devra pas dépasser comme dilution le titre de $0,01 \times 10^{-3}$, et il faudra disposer, dans ce cas, d'une quantité de liquide égale à 200 cm³ environ.

2° MÉTHODE COLORIMÉTRIQUE

J'ai ensuite déterminé le titre des trois solutions étudiées ci-dessus au moyen d'un colorimètre de Laurent.

Pour rendre ces mesures colorimétriques plus précises, je compare respectivement chacune des solutions aqueuses d'argyrol à doser à une solution-étalon de titre peu différent. Ainsi la solution de titre $\tau_1 = 0,6 \times 10^{-3}$ est comparée à la solution de titre $0,5 \times 10^{-3}$; celle de titre $\tau_2 = 0,05 \times 10^{-3}$ à la solution de titre $0,0485 \times 10^{-3}$, et celle de titre $\tau_3 = 0,00857 \times 10^{-3}$ à la solution de titre $0,01 \times 10^{-3}$. Je place devant l'œil l'écran Wratten vert 74 ε décrit plus haut, de manière à opérer en lumière sensiblement monochromatique et je vérifie, dans chaque cas, la graduation du colorimètre en plaçant au début de l'expérience le liquide-étalon dans les deux godets de l'appareil et en réalisant l'égalité des plages photométriques. Je désigne comme ci-dessus les valeurs du titre des solutions à doser, obtenues par pesée respectivement par τ_1, τ_2, τ_3 et les valeurs correspondantes fournies par le colorimètre par $\tau''_1, \tau''_2, \tau''_3$ et je résume dans le tableau J (analogue au tableau I) les résultats de ces expériences.

TABLEAU J

VALEURS DU TITRE DE QUELQUES SOLUTIONS AQUEUSES D'ARGYROL
DÉTERMINÉES : 1° PAR PESÉE ; 2° A L'AIDE DU COLORIMÈTRE

Titre des solutions exprimé en millièmes		Différence $\tau'' - \tau$	Erreur relative sur τ''	Observations
τ déterminé par pesée	τ'' déterminé par le colorimètre			
0,6	0,571	— 0,029	0,04	Epaisseur de la solution - éta- lon, 3,5 cm.
0,05	0,054	+ 0,004	0,078	d°
0,00857	0,00868	+ 0,00011	0,012	Epaisseur de la solution - éta- lon varie de 3 à 4 cm.

La dernière détermination qui figure dans le tableau J indique une précision qui me paraît supérieure à celle qu'on peut attendre du colorimètre dans le cas étudié. Le titre obtenu $\tau''_3 = 0,00868$ est, comme pour les autres mesures colorimétriques et spectrophotométriques, la moyenne de dix déterminations. Je les indique dans le tableau K.

TABLEAU K

DÉTERMINATION COLORIMÉTRIQUE DU TITRE D'UNE SOLUTION
DILUÉE D'ARGYROL

Numéro de l'opération	h_1 épaisseur de la solution étalon de titre $\tau = 0,01 \times 10^{-4}$	h_2 épaisseur de la solution à doser	Titre de la solution à doser exprimé en millièmes	
			déterminé par le colorimètre	déterminé par pesée
1	34	37	0,918	0,857
2	34	37	0,918	d°
3	35	37	0,948	d°
4	38	41,4	0,917	d°
5	40	45	0,888	d°
6	35	44	0,795	d°
7	35	43,5	0,804	d°
8	35	42	0,833	d°
9	30	36	0,833	d°
10	30	36	0,833	d°

Les écarts entre les déterminations successives du titre de la solution semblent bien exclure la précision de 1 % environ qui correspond à la moyenne $\tau''_3 = 0,00868$ des dix nombres du tableau. Ces écarts, assez considérables, sont pourtant de l'ordre de grandeur que le calcul permet de prévoir ; je le montrerai plus loin

3° PROCÉDÉ DE L'ÉCHELLE DES TYPES

Je l'applique seulement au dosage de la solution aqueuse d'argyrol de titre $\tau_3 = 0,00857 \times 10^{-3}$, ce procédé étant surtout avantageux quand il s'agit de doser des solution diluées.

A cet effet, je constitue une échelle de cinq types à l'aide de six tubes à essai, en verre blanc de 20 mm. de diamètre intérieur et de 150 mm. de

hauteur (aussi identiques que possible), le sixième tube étant destiné à recevoir la solution à doser. Les tubes étant numérotés de 1 à 6, et le titre τ portant un indice correspondant au numéro du tube, les liquides à considérer ont les titres suivants :

Tube n° 1,	$\tau_1 = 0,01 \times 10^{-3}$
Tube n° 2,	$\tau_2 = 0,00714 \times 10^{-3}$
Tube n° 3,	$\tau_3 = 0,00500 \times 10^{-3}$
Tube n° 4,	$\tau_4 = 0,00357 \times 10^{-3}$
Tube n° 5,	$\tau_5 = 0,0025 \times 10^{-3}$
Tube n° 6,	τ_x (titre à déterminer).

Les titres τ_1 , τ_2 , etc. forment approximativement une progression géométrique dont la raison $q = 0,714$.

Un porte-tube à dix trous soutient les cinq tubes de l'échelle qui garnissent un trou sur deux, de manière à pouvoir commodément intercaler le tube n° 6 entre deux numéros consécutifs.

Le porte-tube, placé en face d'une fenêtre bien éclairée derrière un écran blanc diffusant disposé verticalement, je constate que les tubes n° 3, n° 4 et n° 5 se distinguent à peine les uns des autres, et je situe difficilement le tube n° 6 entre les n° 1 et 2, mais je peux affirmer qu'au tube n° 6 correspond un titre compris entre $0,01 \times 10^{-3}$ et $0,05 \times 10^{-3}$. L'erreur relative maximum possible est donc considérable avec le procédé employé. En prenant la moyenne des titres τ_1 et τ_3 entre lesquels est compris le titre inconnu τ_x , je trouve pour τ_x la valeur $0,0075 \times 10^{-3}$. Le titre déterminé par pesée étant $0,00857 \times 10^{-3}$, la précision obtenue est d'environ 13 %.

4° COMPARAISON DES RÉSULTATS OBTENUS

Les dosages effectués en utilisant l'absorption de la lumière pour le cas particulier des solutions aqueuses d'argyrol de titre voisin de $0,01 \times 10^{-3}$, comportent, avec le spectrophotomètre, une précision d'environ 4 % ; pour le colorimètre, tenu compte des écarts trouvés expérimentalement entre les nombres relatifs à une même détermination, la précision n'est plus que de 8 % environ, tandis qu'avec l'échelle de cinq types (dont les titres décroissaient en progression géométrique de raison 0,714), il faut compter avec une erreur relative maximum de $\frac{1 - 0,714}{1 + 0,714} \times 2 = 0,33$ et encore la raison 0,714 est juste suffisante pour que les termes consécutifs de l'échelle se distinguent les uns des autres. Donc cette méthode donne plutôt l'ordre de grandeur que la valeur réelle du titre d'une solution renfermant au plus un centigramme d'argyrol par

litre d'eau. Mais il ne faut pas oublier qu'une approximation même si faible peut être suffisante dans certains cas et le renseignement fourni est obtenu avec un matériel vraiment simple. Le même dosage, par voie chimique proprement dite, surtout avec seulement quelques cm^3 de liquide à analyser, est pratiquement irréalisable, même en se contentant d'une précision très réduite.

En se limitant au cas particulier des instruments utilisés (spectrophotomètre Yvon avec tubes d'absorption pouvant avoir 40 cm. de long, et colorimètre de Laurent faisant intervenir des épaisseurs de liquide de 4 cm. environ) pour le dosage des solutions aqueuses d'argyrol, on peut dire que le spectrophotomètre est nettement supérieur au colorimètre, même en employant ce dernier dans les meilleures conditions possibles. Le procédé de l'échelle des types ne fournit qu'une précision assez faible, mais son emploi peut être utile quand il s'agit de solutions diluées qu'on ne cherche pas à doser très exactement. Il est possible, d'ailleurs, de montrer, par le calcul, que ces conclusions relatives à la néphélométrie visuelle d'absorption d'un petit nombre de solutions aqueuses d'argyrol sont exactes et peuvent être généralisées. J'utiliserai, pour cette discussion théorique, l'étude spectrophotométrique détaillée des solutions dosées optiquement. En effet, si on considère, pour commencer, le cas de l'échelle des types (solution de titre $\tau = 0,00857 \times 10^{-3}$) et en admettant qu'on puisse distinguer nettement l'un de l'autre deux tubes qui présentent entre eux pour la longueur d'onde $\lambda = 550 \text{ m}\mu$ une différence de densité optique égale à 0,02, on ne confondra pas à l'œil nu deux solutions aqueuses d'argyrol (contenues dans des tubes pour lesquels l'épaisseur de liquide absorbant est environ égale à deux centimètres) dont les titre τ_2 sont tels que τ_1 et $\tau_1 - \tau_2 = \Delta\tau$ avec

$$\Delta\tau = -2 \frac{1}{3.000} \times 0,02 = 3,33 \times 10^{-6}$$

puisque, pour ces solutions aqueuses d'argyrol, on a sensiblement :

$$\varepsilon_{\lambda=550} = 3.000 \tau$$

C'est la différence de titre minimum que doivent présenter deux termes consécutifs de l'échelle de types utilisée. Cette différence était en réalité :

$$\Delta\tau' = 10^{-5} (1 - q) = 10^{-5} (1 - 0,714) = 2,86 \times 10^{-6}$$

Ce qui montre le bon accord existant entre la valeur calculée et la valeur mesurée (on n'envisage, dans tout cela, que les ordres de grandeur). Les mêmes considérations s'appliquent aux déterminations colorimétriques.

Ainsi, en étudiant seulement les mesures relatives à la solution aqueuses d'argyrol dont le titre obtenu par pesée égale $0,00857 \times 10^{-3}$, on sait que pour une épaisseur de liquide de 4 cm. environ et pour la

longueur d'onde $\lambda = 550 \mu\mu$, deux solutions aqueuses d'argyrol ne sont distinguées l'une de l'autre par le colorimètre que si elles présentent une différence de densité optique au moins égale à 0,01, c'est-à-dire une différence de titres correspondante $\Delta\tau = \frac{0,01}{4 \times 3.000} = 0,833 \times 10^{-6}$.

C'est bien là l'ordre de grandeur des écarts trouvés expérimentalement entre les déterminations successives du titre de la solution étudiée. De tels écarts entraînent une erreur relative maxima

$$\frac{\Delta\tau}{\tau} = \frac{8,33 \times 10^{-7}}{8,57 \times 10^{-6}} \approx 0,1$$

C'est la précision qu'on peut attendre raisonnablement du colorimètre dans ce cas.

Un raisonnement identique s'applique à mes déterminations spectrophotométriques et confirme de la même façon les résultats trouvés expérimentalement.

Dans tous ces calculs je n'ai fait intervenir, en somme, que la sensibilité de l'œil ; il est évident que les erreurs qui se rapportent à la mesure des épaisseurs de liquide absorbants, etc., interviennent aussi, mais dans les exemples choisis elles sont en général peu importantes. Ainsi, pour le colorimètre Laurent (échelles divisées en demi-millimètres), on peut facilement estimer une épaisseur de 4 cm. à un quart de millimètre, soit une erreur relative égale à 1/160 ou, pour les deux hauteurs mesurées, une erreur relative totale maximum de 1/80.

5° CONCLUSIONS

En résumé, ces expériences relatives à la néphélémétrie visuelle par absorption des solutions aqueuses d'argyrol montrent d'abord, dans un cas particulier, la valeur relative des instruments utilisés pour le dosage optique des solutions. Elles mettent aussi en évidence, ainsi que je l'ai signalé dans mon étude théorique générale des néphélémètres, les avantages que procure le calcul (basé sur un petit nombre de données expérimentales sûres) pour l'établissement d'une méthode de dosage néphélémétrique (détermination sans tâtonnements inutiles de la raison dans la constitution de l'échelle des types, etc.) et pour le contrôle des résultats fournis par cette méthode, dont la valeur réelle peut être discutée facilement dans bien des cas.

IV. — Néphélémétrie visuelle par diffusion des solutions aqueuses d'argyrol

Par le procédé de l'échelle des types on a vu que la quantité de lumière diffusée par ces solutions est assez faible. Avec le mode d'éclairage adopté dans mon spectrophotomètre (lampe à arc de tungstène ou petit arc au charbon) à régulateur, il n'a pas été possible de déterminer avec précision le coefficient de diffusion (*) en fonction de la longueur d'onde et en fonction du titre des solutions d'argyrol. Mais j'ai pu mettre en évidence, d'une manière très simple, la supériorité, pour l'analyse des solutions diluées d'argyrol, de la néphélémétrie par diffusion sur la néphélémétrie par absorption ou diaphanométrie.

A cet effet, l'échelle de types dont il est question ci-dessus, installée dans le porte-tube privé de son écran blanc, reçoit un large faisceau solaire renvoyé par un miroir plan. La lumière du soleil peut être concentrée dans chaque tube au moyen de lentilles convergentes convenables (pour observer deux tubes contigus, j'ai parfois employé une paire de bésicles munis de verres convergents de 10 dioptries). En observant latéralement, on aperçoit alors dans les tubes contigus des pinceaux diffusants dont la différence d'éclat est suffisante pour faire distinguer facilement le tube n° 4 (solution aqueuse d'argyrol de titre $\tau_4 = 0,00357 \times 10^{-3}$) du tube n° 5 (solution de titre $\tau_5 = 0,0025 \times 10^{-3}$) et de situer à coup sûr le tube n° 6 entre les tubes n° 1 et n° 2. On a même pu perfectionner la mesure du titre τ_6 en intercalant entre les deux tubes n° 1 et n° 2 un tube n° 1' rempli avec une solution aqueuse d'argyrol de titre $\tau'_1 = 0,00845 \times 10^{-3}$ (moyenne géométrique) ($\tau'_1 = 0,01 \times 10^{-3} \times \sqrt{0,714}$) et en constatant que le tube n° 6 pouvait être placé indifféremment dans l'intervalle n° 1, n° 1' ou n° 1', n° 2, mais qu'il était impossible de différencier les tubes n° 6 et n° 1'. On obtient donc ici une erreur relative maximum inférieure à celle fournie par le dosage colorimétrique de la même solution.

L'emploi de la lumière solaire fréquemment mentionné dans l'étude du coefficient de diffusion des liquides ne me paraît pas avoir été signalé pour doser des solutions troubles avec précision.

(*) Voir page 33 la définition du coefficient de diffusion d'un milieu trouble.

CHAPITRE III

ANALYSE OPTIQUE DES SOLUTIONS AQUEUSES DILUÉES D'ARGYROL PAR NÉPHÉLÉMÉTRIE PHOTOGRAPHIQUE

I. -- Néphélémétrie photographique d'absorption

Essais préliminaires

Les expériences qui précèdent ainsi que l'étude théorique de la néphélémétrie montrent qu'à l'aide des spectrophotomètres et colorimètres visuels d'absorption on peut doser assez facilement, avec une approximation comprise entre un et cinq pour cent, les solutions aqueuses d'argyrol dont le titre varie de 10^{-3} à 10^{-5} , quand on dispose, pour les solutions les plus diluées correspondant à cet intervalle de titres, d'un volume du liquide analysé égal à 200 cm³ environ.

Pour les solutions renfermant moins de un centigramme d'argyrol par litre, il est à peu près impossible de faire le dosage par les méthodes visuelles utilisant l'absorption de la lumière, si on ne possède que quelques cm³ de solution (détermination d'un poids d'argyrol de l'ordre de 0,01 mgr.). C'est pourquoi j'ai appliqué mon néphélémètre photographique d'absorption (qui ne nécessite que de faibles quantités du liquide à analyser) à l'étude des solutions aqueuses d'argyrol de titre inférieur à 10^{-5} . Et, sans me préoccuper de réaliser une précision que les calculs signalés plus haut ne permettent pas d'espérer, je me suis proposé simplement de rechercher, dans le cas particulier de l'analyse d'une solution très diluée sur un échantillon de quelques cm³, si la néphélémétrie photographique d'absorption fournit, sans grandes difficultés d'exécution, des renseignements utilisables et est supérieure à la néphélémétrie visuelle d'absorption dans des déterminations analytiques qui peuvent être intéressantes pour l'étude des liquides de l'organisme (microanalyse des sérums sanguins normaux et pathologiques).

Le mode opératoire ayant été donné avec la description du néphélémètre photographique, seront seuls mentionnés ici quelques détails complémentaires et les résultats obtenus.

Les solutions-étalons diluées employées dans cette étude ont respectivement pour titre 10^{-3} , $0,714 \times 10^{-3}$, $0,05 \times 10^{-3}$, $0,357 \times 10^{-3}$, $0,25 \times 10^{-3}$, $0,178 \times 10^{-3}$, $0,125 \times 10^{-3}$, $0,1 \times 10^{-3}$. Ces nombres forment approximativement une progression géométrique dont la raison est 0,714 et la différence qui existe entre deux titres consécutifs, pour les cinq premiers étalons, est supérieure au pouvoir séparateur théorique de la néphélémétrie photographique d'absorption calculé précédemment.

Les compartiments de la cure néphélémétrique sont remplis et vidés à l'aide d'une pipette spéciale reliée par un tube de caoutchouc très souple et par un tube de verre à un flacon plein d'air fermé par un bouchon et communiquant lui-même par un autre tube de verre avec une poire aspiratrice. Ce dispositif permet de manipuler les solutions sans crainte de mélanger les liquides contenus dans des compartiments contigus et sans endommager l'appareil. L'éclairage de la cuve par la lampe Philipps à arc de tungstène, dont la lumière est tamisée par le filtre vert Wratten 74 ϵ , décrit plus haut, et l'emploi des plaques orthochromatiques Lumière S. E. sensibles au jaune et au vert, rendent plus facile la comparaison des méthodes photographique et visuelle.

Je me sers du bain de développement suivant :

Métoquinone	5 gr.
Sufate de soude anhydre.....	30 gr.
Carbonate de soude anhydre.....	5 gr.
Bromure de potassium, solution 10 %.	10 cm ³
Eau q. s.....	1.000 cm ³

La durée du développement varie entre 10 et 15 minutes ; je fixe avec une solution aqueuse d'hyposulfite de soude contenant par litre 250 gr. d'hyposulfite et 50 cm³ de bisulfite de soude liquide.

Les poses, pour les mesures d'absorption, varient entre quinze secondes et vingt minutes, suivant la concentration des liquides examinés et la densité du réducteur neutre placé contre le filtre lumineux.

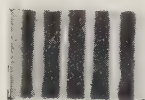
Des nombreux essais se rapportant à la néphélémétrie photographique d'absorption, quelques-uns seulement sont décrits en détail ici qui permettent de se faire une idée exacte de la précision et de la sensibilité de la méthode dans le domaine étudié. Des autres, je n'utilise que les résultats les plus intéressants.

Voici d'abord ceux relatifs à la photographie de la cuve dont les compartiments sont remplis d'eau pure :

Les photographies représentées ci-dessous sont prises sur deux plaques différentes ; le cliché n° 1 correspond à une pose de 130 secondes, et le cliché n° 2 à une pose de 60 secondes. Les conditions d'éclairage de la cuve sont sensiblement les mêmes dans les deux cas. Sur chaque cliché



Cliché n° 1



Cliché n° 2

les images des cinq compartiments remplis d'eau pure ne se distinguent pas les unes des autres, si on se contente d'observer à l'œil nu.

Les mesures de noircissement de ces images figurent au tableau L.

TABLEAU L

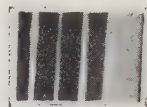
NOIRCISSEMENTS CORRESPONDANT AUX CINQ COMPARTIMENTS DE LA CUVE
REMP LIS D'EAU PURE

NOIRCISSEMENTS DES CLICHÉS		OBSERVATIONS
Cliché n° 1 pose 130 sec.	Cliché n° 2 pose 60 sec.	
1.44	0,87	La lumière blanche est tamisée par l'é- cran Wratten vert 74 ε et par un écran neutre ($d \neq 2.5$).
1.45	0,87	
1.43	0,87	
1.45	0,88	
1.47	0,90	

Dans ces deux essais, comme dans tous les autres essais analogues, les différences de noircissement entre les images des compartiments de

la cuve remplis d'eau pure sont à peu près du même ordre de grandeur que les erreurs expérimentales. Malgré cela, je place contre le fond extérieur de la cuve des repères qui permettent d'identifier les compartiments dans les différentes positions de la cuve et, par suite, de tenir compte, si c'est nécessaire, des petites irrégularités existant dans la transparence de ces compartiments. Les mesures de noircissement du fond contigu aux images des compartiments renseignent aussi sur les défauts d'homogénéité de la plaque et rendent possible la détermination du noircissement vrai des images des compartiments (noircissement de l'image diminué du noircissement du fond contigu).

Le cliché n° 3, obtenu après quelques tâtonnements, dans les mêmes conditions d'éclairage que pour les clichés n° 1 et n° 2, mais avec une pose de vingt minutes, est la photographie de la cuve dont les compartiments contiennent chacun une solution aqueuse d'argyrol ; les titres des solutions sont respectivement : 10^{-3} , $0,1 \times 10^{-3}$, $0,05 \times 10^{-3}$, $0,01 \times 10^{-3}$ et $0,001 \times 10^{-3}$.



Cliché n° 3

Dans le tableau M, le noircissement est indiqué en regard du titre du liquide photographié.

TABLEAU M (Cliché n° 3)

NOIRCISSEMENTS CORRESPONDANT AUX CINQ COMPARTIMENTS DE LA CUVE
CONTENANT DES SOLUTIONS AQUEUSES D'ARGYROL
DONT LE TITRE VARIE DE 10^{-3} A 10^{-6}

Titre de la solution exprimé en milliers	Noircissements
1	0,2
0,1	1.21
0,05	2.06
0,01	3.90
0,001	4

Les deux derniers nombres de la colonne des noircissements correspondent à des opacités considérables et sont déterminés avec peu de précision. Malgré cela, le cliché n° 3 fournit des renseignements sur les limites d'applications de la néphélémétrie photographique d'absorption aux solutions aqueuses d'argyrol. On voit, par exemple, sur le tableau M (ce qui est confirmé aussi par l'étude visuelle préliminaire) qu'il est difficile de comparer, avec la même pose, deux solutions dont les titres sont entre eux comme un et cent.

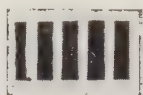
On a aussi, si on le désire, quelques indications sur la courbe de noircissement de la plaque employée, puisque les mesures spectrophotométriques visuelles des solutions aqueuses d'argyrol permettent de calculer les densités optiques des compartiments photographiés sur le cliché n° 3.

C'est là un moyen un peu détourné mais réalisable pour remplacer par la cuve néphélémétrique, garnie avec des étalons colorés convenables, le dispositif décrit dans la note de la page 52 à propos de l'étude des plaques photographiques.

Dosages

Connaissant les propriétés des plaques utilisées et celles des solutions à doser, j'essaie de mesurer par néphélémétrie d'absorption le titre d'une solution aqueuse d'argyrol préalablement déterminé par pesée en photographiant la cuve néphélémétrique dont les cinq compartiments sont remplis, dans une première opération, avec des étalons correspondant respectivement aux titres 10^{-5} , $0,714 \times 10^{-5}$, $0,5 \times 10^{-5}$, $0,357 \times 10^{-5}$, $0,4 \times 10^{-5}$, et dans une seconde opération, on emploie les étalons de titre zéro (eau pure) $0,357 \times 10^{-5}$, $0,5 \times 10^{-5}$, $0,714 \times 10^{-5}$, $0,857 \times 10^{-5}$.

Les clichés 4 et 5 reproduits ci-dessous obtenus avec une pose de 60 secondes et un éclairage qui ne diffère pas sensiblement de celui employé pour les clichés antérieurs.



Cliché n° 4



Cliché n° 5

Le cliché n° 4 fournit les nombres inscrits dans le tableau N.

TABLEAU N (Cliché n° 4)

NOIRCISSEMENTS CORRESPONDANT AUX CINQ COMPARTIMENTS DE LA CUVE
REMP LIS AVEC LES SOLUTIONS AQUEUSES D'ARGYROL
MENTIONNÉES CI-DESSUS

Titre de la solution exprimé à cent millièmes	Noircissements
1	0,78
0,714	0,85
0,5	0,98
0,357	1.17
0,4	1.18

On constate d'abord que les noircissements relatifs aux solutions ayant respectivement pour titre $0,357 \times 10^{-5}$ et $0,4 \times 10^{-5}$ sont identiques aux erreurs d'expérience près. Donc, le néphélémètre photographique d'absorption, employé dans les conditions indiquées, ne permet pas de distinguer l'une de l'autre deux solutions dont les titres diffèrent seulement de $0,043 \times 10^{-5}$, nombre inférieur au pouvoir séparateur calculé à propos du fonctionnement de mon néphélémètre.

La méthode graphique appliquée aux résultats du tableau N fournit la valeur du titre des solutions en fonction du noircissement. On trouve les nombres ainsi obtenus dans le tableau O, dont la première colonne renferme le titre des liquides analysés déterminé par pesée τ_1 , la deuxième colonne le titre mesuré par néphélémétrie τ_2 , dans la troisième colonne la différence $\tau_1 - \tau_2$, et dans la quatrième colonne l'erreur relative commise sur la détermination photographique du titre.

TABLEAU O

VALEURS COMPARÉES DES TITRES DES SOLUTIONS D'ARGYROL
DÉTERMINÉES PAR PESÉE
ET PAR NÉPHÉLÉMÉTRIE PHOTOGRAPHIQUE D'ABSORPTION

Titre des solutions en cent millièmes déterminé par		Différence $\tau_1 - \tau_2$	Erreur relative en centièmes
Pesée τ_1	Néphélémétrie τ_2		
1	1,1	— 0,1	10
0,714	0,68	+ 0,034	4.76
0,5	0,52	— 0,02	4
0,4	0,357	+ 0,043	10.7
0,357	0,4	— 0,043	12

Les noircissements relatifs au cliché n° 5 sont donnés dans le tableau P.

TABLEAU P (Cliché n° 5)

NOIRCISSEMENTS CORRESPONDANT AUX COMPARTIMENTS DE LA CUVE
CONTENANT DES SOLUTIONS AQUEUSES D'ARGYROL
DONT LE TITRE VARIE DE ZÉRO A $0,857 \times 10^{-6}$

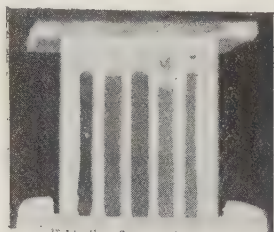
Titre de la solution en cent millièmes	Noircissements
0 (eau pure)	0,96
0,357	0,88
0,5	0,78
0,714	0,70
0,857	0,70

En utilisant ces résultats, on est conduit à d'autres conclusions que pour le cliché n° 4 en ce qui concerne la méthode de dosage par néphélémétrie photographique d'absorption : pouvoir séparateur $\geq 0,143 \times 10^{-5}$; erreur relative moyenne supérieure à huit pour cent. Mais ici les contrastes sont plus faibles que pour le cliché n° 4.

Bien que la précision trouvée pour la méthode photographique soit à peu près celle que permet de prévoir le calcul en ne tenant compte que du pouvoir séparateur de la plaque, j'ai essayé de mettre en évidence les autres causes d'erreurs et d'améliorer les résultats en cherchant à réaliser des différences de noircissement plus considérables, en employant de la lumière rigoureusement monochromatique, en utilisant des régions de la plaque de moins en moins étendues. Je n'ai pas obtenu, malgré de nombreux essais, des dosages beaucoup plus précis que ceux fournis par les clichés n° 4 et n° 5.

J'ai cherché alors à simplifier le mode d'emploi de la cuve néphélémétrique en plaçant cette dernière devant une fenêtre bien éclairée (suppression de la source artificielle, des lentilles et des écrans employés dans le montage en lumière parallèle), la lumière du jour étant tamisée par une lame de glace dépolie disposée parallèlement à la face d'entrée de la cuve. L'objectif photographique est recouvert par le filtre Wratten vert 74 ϵ ; les plaques employées, le développement et le fixage sont les mêmes que précédemment.

Avec les liquides photographiés sur le cliché n° 5 et seulement une pose de 30 secondes, on a obtenu, à la lumière du jour, le cliché n° 6 dont les noircissements figurent au tableau Q.



Cliché n° 6

TABLEAU Q (Cliché n° 6, lumière du jour)

NOIRCISSEMENTS CORRESPONDANT AUX COMPARTIMENTS DE LA CUVE
CONTENANT DES SOLUTIONS AQUEUSES D'ARGYROL
DONT LES TITRES VARIENT DE ZÉRO A $0,857 \times 10^{-5}$

Titre des solutions en cent millièmes	Noircissements
0 (eau pure)	1.336
0,357	1.118
0,5	1.078
0,714	0,938
0,857	0,94

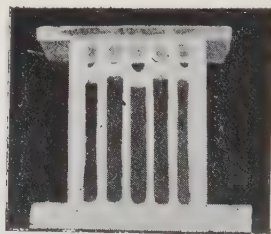
Le tableau R fait connaître les résultats obtenus à l'aide du cliché n° 6.

TABLEAU R

DÉTERMINATIONS COMPARÉES DU TITRE DES SOLUTIONS AQUEUSES
D'ARGYROL DILUÉES PAR PESÉE ET PAR NÉPHÉLÉMETRIE PHOTOGRAPHIQUE
D'ABSORPTION (MONTAGE SIMPLIFIÉ)

Titre de la solution en cent millièmes déterminé par		Différence $\tau_1 - \tau_2$	Erreur relative en centièmes
Pesée τ_1	Néphélém. τ_2		
0,357	0,320	+ 0,037	10,3
0,5	0,53	— 0,03	6
0,714	0,8	— 0,086	12
0,857	0,8	+ 0,057	6,6

L'erreur relative moyenne est ici de huit pour cent. Le montage simplifié permet d'atteindre à peu près la même précision que le montage en lumière parallèle. C'est donc par l'emploi de la lumière du jour que j'ai continué l'étude de la néphélémétrie photographique d'absorption en photographiant la cuve placée devant une fenêtre bien éclairée et contenant des solutions aqueuses d'argyrol encore plus diluées que les précédentes. J'ai obtenu le cliché n° 7.



Cliché n° 7

dont la mesure a donné les nombres du tableau S.

TABLEAU S

NOIRCISSEMENTS DES IMAGES DES COMPARTIMENTS DE LA CUVE
NÉPHÉLÉMÉTRIQUE CONTENANT DES SOLUTIONS AQUEUSES D'ARGYROL
DONT LE TITRE VARIE DE ZÉRO A $0,25 \times 10^{-5}$

Titre des solutions en cent millièmes	Noircissements
0 (eau pure)	1.430
0,1	1.387
0,125	1.356
0,250	1.315
0,178	1.270

Dans le tableau T sont les nombres fournis par l'étude du cliché n° 7.

TABLEAU T

DÉTERMINATIONS COMPARÉES DU TITRE DES SOLUTIONS AQUEUSES
D'ARGYROL DILUÉES PAR PESÉE ET PAR NÉPHÉLÉMÉTRIE PHOTOGRAPHIQUE
D'ABSORPTION (MONTAGE SIMPLIFIÉ)

Titre de la solution en cent millièmes déterminé par		Différence $\tau_1 - \tau_2$	Erreur relative en centièmes
Pesée τ_1	Néphélém. τ_2		
0,1	0,082	+ 0,018	18
0,125	0,14	— 0,015	12
0,178	0,186	— 0,008	4.4
0,25	0,27	— 0,02	8

Conclusions

En résumé, la néphélémétrie photographique d'absorption des solutions aqueuses d'argyrol dont le titre est compris entre 10^{-6} et 10^{-5} , sur un échantillon de 10 cm³ environ, peut fournir le résultat cherché avec une approximation comprise entre dix-huit et quatre pour cent (erreur relative moyenne 6 %). La néphélémétrie visuelle d'absorption, utilisée dans les mêmes conditions, comporte la mesure de densités optiques comprises entre 0,015 et 0,15. C'est dire qu'on ne peut espérer obtenir des résultats précis par cette méthode qui, dans le cas particulier étudié, paraît inférieure au procédé photographique de dosage décrit ci-dessus.

II. — Essai de colorimétrie photographique des solutions aqueuses d'argyrol

Quand on dispose, pour analyser une solution diluée, d'une assez grande quantité de liquide (300 cm³ environ), on peut accroître la précision de la néphélémétrie photographique d'absorption (comme aussi bien celle des méthodes visuelles correspondantes) en étudiant le liquide à doser sous une épaisseur notable, et cela au moyen de l'appareil très simple suivant, que je désignerai sous le nom de colorimètre photographique.

Trois tubes d'absorption de 40 cm. de longueur, terminés par des lames de glace à faces parallèles et aussi identiques que possible, sont placés sur un support en bois de manière que ces tubes aient leurs axes parallèles et soient contigus.

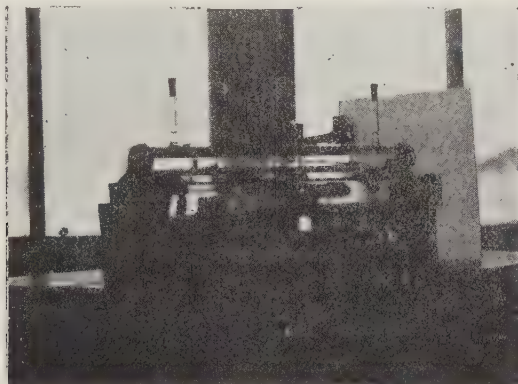
Le porte-tubes ainsi garni (chacun des tubes contenant un liquide convenablement choisi) est placé devant une fenêtre bien éclairée et on intercale, entre la fenêtre et le porte-tubes, la même glace translucide qui a servi pour le montage néphélémétrique simplifié mentionné plus haut.

La photographie ci-dessous est une vue perspective du colorimètre, qui est généralement recouvert d'une boîte rectangulaire à parois intérieures noircies, portant des ouvertures circulaires disposées de manière à ne laisser passer la lumière que suivant l'axe des tubes d'absorption.

L'appareil photographique utilisé est constitué par une chambre ordinaire munie d'un objectif double Steinheil, dont l'axe est parallèle à celui des tubes. Devant cet objectif, on met le filtre Wratten vert 74 et on emploie des plaques orthochromatiques « Lumière » S. E. sensibles au jaune et au vert, afin de réaliser les mêmes conditions que précédemment au point de vue de l'éclairage et de l'impression photographique.

A l'aide du dispositif décrit on obtient facilement un négatif occupant une très petite région de la plaque et formé par trois taches sombres sur fond clair.

Si on admet que le noircissement des taches sombres, pour des solutions aqueuses d'argyrol dont les titres sont suffisamment rapprochés les



Cliché n° 8

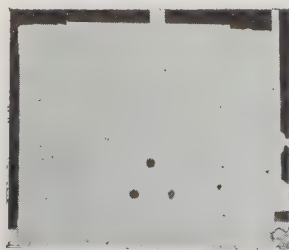
uns des autres, varie linéairement en fonction du titre de ces solutions, il sera facile, en mesurant ces noircissements, de déterminer le titre de l'une des trois solutions employées quand les titres des deux autres solutions sont connus.

Les clichés n° 9 et n° 10 se rapportent à deux opérations de ce genre. Pour la première analyse (cliché n° 9), les trois tubes du colorimètre contiennent des solutions aqueuses d'argyrol dont les titres sont respectivement $0,25 \times 10^{-5}$, $0,178 \times 10^{-5}$, $0,125 \times 10^{-5}$. Dans le deuxième essai (cliché n° 10), je photographie des liquides dont les titres, compris dans un plus petit intervalle, sont respectivement $0,125 \times 10^{-5}$, $0,119 \times 10^{-5}$, $0,1 \times 10^{-5}$.

Ci-dessous les clichés n° 9 et n° 10, dont les noircissements figurent au tableau U.



Cliché n° 9



Cliché n° 10

TABLEAU U

NOIRCISSEMENTS RELATIFS AUX CLICHÉS N° 9 ET N° 10

Numéro du cliché	Titre de la solution en cent millièmes	Noircissement
9	0,25	2.360
	0,178	2.458
	0,125	2.536
10	0,125	1.713
	0,119	1.828
	0,1	1.925

L'utilisation de ces mesures de noircissement a conduit aux résultats du tableau V.

TABLEAU V

RÉSULTATS D'ANALYSE DES SOLUTIONS AQUEUSES D'ARGYROL
PAR COLORIMÉTRIE PHOTOGRAPHIQUE

Numéro du cliché	Titre de la solution en cent millièmes déterminé par		Différence $\tau - \tau'$	Erreur relative en centièmes
	pesée τ	néphélém. τ'		
9	0,25	0,22	+ 0,03	12
	0,178	0,191	— 0,013	7
	0,125	0,0967	+ 0,0283	23
10	0,125	0,131	— 0,006	4,8
	0,119	0,113	+ 0,006	5
	0,1	0,11	— 0,01	10

Ces résultats sont ceux qu'on pouvait attendre d'une telle méthode d'interpolation et montrent comment on devra appliquer le procédé employé :

1° Le titre inconnu sera compris entre les deux titres connus ;

2° Les deux titres connus seront aussi peu différents que possible. L'étude spectrophotométrique visuelle des solutions aqueuses d'argyrol facilite la recherche des deux solutions-étalons nécessaires. On peut utiliser pour cela le colorimètre photographique lui-même en remplaçant la plaque par l'œil, mais il est en général impossible de distinguer visuellement l'une de l'autre deux solutions dont les titres diffèrent aussi peu entre eux que ceux des étalons relatifs au cliché n° 10.

3° Pour des solutions aussi diluées contenues dans des tubes d'absorption de 40 cm., la néphélémétrie visuelle conduit à mesurer des densités optiques de l'ordre de 0,1 et doit fournir le résultat cherché avec une erreur relative supérieure à 10 % même dans les conditions les meilleures ; cette méthode est donc inférieure, dans ce cas, au procédé photographique.

III. — Néphélémétrie photographique de diffusion

Les avantages et les difficultés de la néphélémétrie photographique de diffusion ont été déjà signalés. Pour pouvoir appliquer la méthode aux solutions aqueuses d'argyrol, j'ai dû faire un grand nombre d'essais et employer les mêmes plaques orthochromatiques que pour l'étude de l'absorption. Ces plaques ont été sensibilisées suivant la technique indiquée par Cabannes (exposition pendant quelques secondes à une lumière faible) développées et fixées comme en néphélémétrie d'absorption.

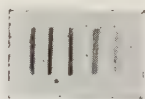
Le montage néphélémétrique décrit plus haut a été complété en plaçant devant la face de la cuve par laquelle sort la lumière diffractée un écran noir percé de fenêtres étroites correspondant chacune au milieu d'un compartiment, afin d'éliminer la lumière réfléchie par les parois de la cuve. Malgré cela, il n'est pas très commode d'obtenir des plages bien homogènes, la lumière envoyée par les bords de l'écran étant souvent plus intense que celle fournie par les liquides eux-mêmes. Mais, par l'exploration méthodique du cliché, à l'aide du microphotomètre, il est possible de déterminer le noircissement dû à la lumière diffusée par les solutions.

J'ai opéré en lumière blanche (lampe à arc de tungstène Philipps) et avec cette lumière tamisée par le filtre Wratten vert 74 ε.

L'étude des solutions aqueuses d'argyrol assez concentrées (dont l'absorption lumineuse est considérable) est trop compliquée et n'a pas donné des résultats intéressants. Pour les solutions diluées dont le titre est compris entre 10^{-5} et 10^{-6} , j'ai pu obtenir des photographies dont la mesure et l'interprétation ont été plus aisées.

L'exemple représenté par le cliché n° 11 (emploi de la lumière blanche, pose de 15 minutes), se rapporte à des solutions aqueuses d'argyrol ayant respectivement pour titres, zéro (eau pure), $0,1 \times 10^{-5}$, $0,125 \times 10^{-5}$, $0,178 \times 10^{-5}$, $0,151 \times 10^{-5}$.

Les mesures de noircissement et les résultats d'analyse suivent le cliché utilisé.



Cliché n° 11

TABLEAU W

NOIRCISSEMENTS DES IMAGES DES COMPARTIMENTS (DIPHRAGMÉS)
DE LA CUVE NÉPHÉLÉMETRIQUE CONTENANT DES SOLUTIONS
AQUEUSES D'ARGYROL DONT LE TITRE VARIE DE ZÉRO A $0,178 \times 10^{-5}$
(CLICHÉ N° 11)

Titre des solutions en cent millièmes	Noircissement dû à la lumière diffusée par la solution	Noircissement dû à la lumière diffusée par la suspension seule
Zéro (eau de conduc- tivité non purifiée optiquement)	0,366	»
0,1	0,542	0,176
0,125	0,766	0,400
0,178	1.192	0,826
0,151	0,878	0,512

On voit sur ce tableau que les différences de noircissement relatives à deux solutions aqueuses d'argyrol de titres voisins sont plus grandes que les différences correspondantes obtenues, pour ces mêmes liquides, en néphélémétrie photographique d'absorption. L'expérience confirme donc les calculs établissant la supériorité de la néphélémétrie photographique de diffusion sur la néphélémétrie photographique d'absorption quand il s'agit de solutions diluées.

Voici maintenant les résultats d'analyse fournis par la mesure du cliché n° 11.

TABLEAU X

DÉTERMINATIONS COMPARÉES DU TITRE DES SOLUTIONS
AQUEUSES D'ARGYROL PAR PESÉE ET PAR NÉPHÉLÉMÉTRIE PHOTOGRAPHIQUE
DE DIFFUSION

Titres des solutions en cent millièmes déterminé par		Différence $\tau_1 - \tau_2$	Erreur relative en centièmes
pesée τ_1	Néphélémétrie de diffusion τ_2		
0,1	0,104	— 0,04	4.00
0,125	0,1267	— 0,0017	1,36
0,151	0,142	+ 0,009	5.96
0,178	0,186	— 0,008	4,49

Ainsi, dans le cas particulier des solutions aqueuses d'argyrol renfermant un à deux milligrammes d'argyrol par litre, on peut faire un dosage par néphélémétrie photographique de diffusion avec une erreur relative moyenne égale à quatre pour cent environ.

En remplaçant la lumière blanche qui éclaire la cuve néphélémétrique par la même lumière tamisée par le filtre vert Wratten n° 74 s, il faut faire, même avec des plaques sensibilisées, des poses d'une durée égale à sept heures pour les solutions aqueuses d'argyrol étudiées ci-dessus.

Les clichés obtenus dans ces conditions ne présentent aucune particularité spéciale et conduisent à des déterminations analytiques dont la valeur n'est pas supérieure à celle des résultats fournis par l'utilisation de la lumière blanche.

Dans les expériences que je viens de discuter, la néphélémétrie photographique de diffusion apparaît comme une bonne méthode de dosage optique des solutions troubles très diluées ; mais avant d'appliquer ce procédé à un dosage déterminé, il faut réaliser une mise au point assez délicate (étude de la stabilité du milieu trouble, analyse de la lumière diffusée, sensibilité des plaques, etc.).

L'effort dépensé pour atteindre le but est justifié par la supériorité, dans les analyses ci-dessus mentionnées, de la néphélémétrie photographique de diffusion (surtout si on peut utiliser la lumière solaire pour éclairer la cuve néphélémétrique) sur la néphélémétrie photographique d'absorption et sur la plupart des méthodes de néphélémétrie visuelle.

IV. — Sensibilités comparées de la néphélémétrie visuelle et de la néphélémétrie photographique

L'étude des dosages réalisés par néphélémétrie photographique permet de se faire une idée suffisamment exacte de la sensibilité de la méthode employée et du rôle que cette sensibilité joue dans les déterminations analytiques.

Les opérations qui suivent sont destinées à faire connaître approximativement les limites de sensibilité de la néphélémétrie photographique dans l'analyse des solutions diluées et à les comparer à celles que le calcul ou l'expérience assignent à la sensibilité de la néphélémétrie visuelle appliquée dans les mêmes conditions.

Dans ce but, les compartiments de la cuve néphélémétrique, numérotés 1 à 5, ont été remplis comme il est indiqué ci-dessous :

- N° 1. Solution aqueuse d'argyrol très récente de titre 10^{-6} (*).
- N° 2. Solution aqueuse d'argyrol très récente de titre 10^{-7} .
- N° 3. Eau pure fraîchement distillée non purifiée optiquement.
- N° 4. Solution aqueuse d'argyrol, âgée d'un mois, de titre 10^{-6} .
- N° 5. Eau pure, âgée de quinze jours, non purifiée optiquement.

(*) Les solutions aqueuses d'argyrol de même date sont obtenues avec l'eau même qui remplit un des compartiments de la cuve (eau ancienne).

Les couples de liquides les plus difficiles à différentier sont contigus, pour éliminer autant que possible l'influence des petites irrégularités de l'émulsion photographique.

Une pose de 130 secondes avec le montage néphélémétrique par absorption et en utilisant comme source de lumière la lampe à arc de tungstène « Philipps » et le filtre vert Wratten n° 74 z, a fourni le cliché n° 12 qui suit le tableau Y, où figurent les mesures relatives à ce cliché.

TABLEAU Y

(Cliché n° 12, montage par absorption)

NOIRCISSEMENTS DES IMAGES DES COMPARTIMENTS DE LA CUVE
NÉPHÉLÉMÉTRIQUE CONTENANT DES SOLUTIONS AQUEUSES D'ARGYROL
DONT LES TITRES SONT RESPECTIVEMENT 10^{-6} , 10^{-7} ,
ZÉRO (EAU DISTILLÉE), 10^{-6} (SOLUTION AGÉE D'UN MOIS),
ZÉRO (EAU DISTILLÉE AGÉE DE 15 JOURS)

Numéro du compartiment photographié	Titre de la solution	Noircisse- ment correspondant
1	10^{-6} (très récent)	1.31
2	10^{-7} (très récent)	1.36
3	Zéro (eau pure récente)	1.26
4	10^{-6} (ancien)	1.37
5	Zéro (eau pure ancienne)	1.46

A part l'anomalie présentée par l'eau récemment distillée, il est évident que la mesure des noircissements du cliché 12 permet de distinguer entre elles la solution de titre 10^{-6} et la solution de titre 10^{-7} , ainsi que la solution de titre 10^{-6} de l'eau pure ; il est moins difficile de distinguer l'eau pure d'une solution aqueuse d'argyrol de titre 10^{-7} si on considère les noircissements correspondants à ces deux liquides obtenus par néphélémétrie d'absorption. Pour cette dernière méthode appliquée aux solu-

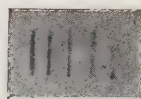
tions aqueuses d'argyrol, le titre 10^{-7} doit être la limite extrême de sensibilité. Elle correspond, pour le volume de 10 cm^3 nécessaire à l'analyse optique, à une quantité d'argyrol égale à un millième de milligramme !

Il résulte également, des nombres du tableau Y, que la transparence des solutions aqueuses d'argyrol augmente avec le temps, ce qui avait été déjà établi par spectrophotométrie visuelle.

Le montage de néphélémétrie photographique par diffusion a donné, pour les liquides que l'on vient d'étudier par néphélémétrie d'absorption, le cliché n° 13, dont les noircissements figurent au tableau Z.



Cliché n° 12



Cliché n° 13

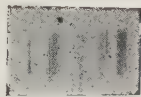
TABLEAU Z

(Cliché n° 13, montage par diffusion)

NOIRCISSEMENTS DES IMAGES DES COMPARTIMENTS (DIAPHRAGMÉS)
DE LA CUVE NÉPHÉLÉMETRIQUE CONTENANT DES SOLUTIONS AQUEUSES
D'ARGYROL DONT LES TITRES SONT RESPECTIVEMENT
 10^{-6} , 10^{-7} , ZÉRO, 10^{-6} (SOLUTION AGÉE D'UN MOIS), ZÉRO (EAU DISTILLÉE
AGÉE DE 15 JOURS)

Numéro du compartiment photographié	Titre de la solution	Noircisse- ment correspondant
1	10^{-6} (très récent)	1.225
2	10^{-7} (très récent)	1.163
3	Zéro (eau pure récente)	1.132
4	10^{-6} (ancien)	1.21
5	Zéro (eau pure ancienne)	1.155

Avec une pose convenable, un développement très poussé et en modifiant un peu la mise au point, les mêmes liquides ont fourni par diffusion le cliché n° 14



Cliché n° 14

où les différences de noircissement sont telles que par un simple examen de la photographie, on peut distinguer à l'œil nu (donc sans faire aucune mesure d'opacité) les noircissements relatifs à l'eau pure de ceux qui correspondent respectivement aux solutions aqueuses d'argyrol de titre 10^{-6} et 10^{-7} alors qu'il est impossible de différencier les liquides étudiés les uns des autres par l'observation visuelle directe, la cuve étant éclairée de la même façon que pour la prise du cliché.

La plaque photographique procure donc ici, c'est-à-dire pour l'analyser ou plutôt le repérage optique, des solutions diluées, un avantage un peu analogue à celui qu'elle fournit aux astronomes pour l'étude du ciel étoilé et la sensibilité du néphélémètre photographique paraît supérieure à celle des meilleurs néphélémètres visuels.

Les comparaisons numériques sont plus difficiles à établir entre les méthodes photographiques et visuelles, car les mesures visuelles de la lumière diffusée sont délicates. Cependant, j'ai déjà indiqué que par l'emploi de la lumière solaire, j'ai pu différencier aisément par simple observation à l'œil nu (néphélémétrie visuelle de diffusion par le procédé de l'échelle des types) (*) deux solutions aqueuses d'argyrol dont les titres sont respectivement 10^{-5} et $0,845 \times 10^{-5}$ et j'ai constaté qu'il était absolument impossible de distinguer l'une de l'autre deux solutions aqueuses d'argyrol dont les titres sont $0,845 \times 10^{-5}$ et $0,853 \times 10^{-5}$. Donc la limite extrême de sensibilité de la méthode néphélémétrique visuelle de diffusion peut être exprimée par une différence de titre égale à 8×10^{-8} , différence du même ordre de grandeur que la limite de sensibilité de la néphélémétrie photographique. Mais, si on tient compte des montages optiques utilisés et surtout du rapport des éclats des sources employées en néphélémétrie visuelle (soleil) et en néphélémétrie photographique (lampe à arc de tungstène Philipps), on trouve que la sensibilité de la dernière méthode est au moins trente fois supérieure à celle de la néphélémétrie visuelle.

(*) En se mettant à l'abri de la lumière étrangère.

Cette grande sensibilité de la néphélémétrie photographique peut être mise à profit pour perfectionner le dosage titrimétrique de certaines substances (eau oxygénée, etc.).

Au début de mes expériences, j'ai fait la colorimétrie photographique des solutions aqueuses très diluées ($\tau \approx 10^{-8}$) de permanganate de potasse et suis arrivé à peu près aux mêmes conclusions que pour les solutions aqueuses diluées d'argyrol. Mais, dans le cas du permanganate de potasse, les phénomènes de réduction qui peuvent se produire dans la cuve néphélémétrique pendant les dernières manipulations ou les poses rendent malaisée l'interprétation correcte des résultats.

C'est en vue de l'établissement d'une méthode de microanalyse optique des sérums sanguins normaux ou pathologiques que j'ai fait une étude spéciale de la sensibilité de la méthode photographique, qu'il peut être très intéressant d'appliquer à l'étude des sérums sanguins dilués avec de l'eau pure ou la solution de chlorure de sodium à sept pour mille.

RÉSUMÉ

Dans la partie théorique j'ai essayé de montrer le bénéfice que l'on peut retirer, pour la pratique, de l'étude mathématique des phénomènes utilisés en néphélémétrie et en diaphanométrie.

J'ai défini, à cet effet, le milieu trouble idéal et indiqué les résultats essentiels que le calcul fournit sur les propriétés optiques de ce milieu.

J'ai mentionné aussi les caractères principaux des milieux troubles différant du milieu trouble idéal en signalant les difficultés particulières rencontrées dans l'analyse optique des solutions aqueuses des colloïdes métalliques.

J'ai présenté ensuite une revue générale des appareils employés en néphélémétrie et en colorimétrie visuelles et fait connaître, pour un certain nombre de néphélémètres importants, la description, le fonctionnement et souvent aussi les limites d'emploi et la précision moyenne correspondantes.

J'ai complété cette partie technologique par l'exposé des principes de la néphélémétrie physique réalisée à l'aide de la pile thermo-électrique ou de la plaque photographique et j'ai cité, pour chacune de ces deux méthodes, des exemples empruntés à des mémoires récents.

Enfin j'ai discuté les résultats que permettent d'obtenir les différents procédés appliqués au dosage optique des solutions troubles ou colorées.

Dans la partie expérimentale, consacrée à la néphélémétrie photographique, j'ai donné en premier lieu le principe et la description des appareils que j'ai imaginés pour doser, en les photographiant, les solutions diluées dont on ne possède que quelques centimètres cubes. J'ai ensuite discuté le fonctionnement des dispositifs employés et calculé, dans quelques cas simples, la sensibilité et la précision de la méthode utilisée.

L'analyse optique visuelle des solutions aqueuses d'argyrol représentée par de nombreuses mesures de coefficients d'extinction en fonction de la longueur d'onde et en fonction du titre des solutions a apporté, en ce qui concerne la transparence et la stabilité de ces milieux troubles, les

renseignements indispensables à l'établissement de la méthode photographique.

J'ai mis à profit l'étude spectrophotométrique visuelle ci-dessus pour déterminer le titre de quelques solutions aqueuses d'argyrol en fonction de leur coefficient d'extinction et j'ai comparé ces résultats d'analyse à ceux que fournissent, pour les mêmes liquides, le colorimètre de Dubosq et une « échelle de types » convenablement choisie.

Pour des solutions aqueuses d'argyrol dont le titre est compris entre $0,6 \times 10^{-3}$ et $0,00857 \times 10^{-3}$, la précision des déterminations spectrophotométriques varie entre un et quatre pour cent.

Avec le colorimètre de Dubosq les approximations obtenues sont comprises entre quatre et huit pour cent.

Pour les solutions les plus diluées correspondant à cet intervalle de titres, la méthode de « l'échelle des types » ne fournit qu'une précision de treize pour cent.

Ces résultats expérimentaux relatifs à la néphélémétrie visuelle d'absorption concordent, ainsi que je l'ai montré, avec ceux que le calcul permet de prévoir.

A propos de la néphélémétrie visuelle de diffusion, j'ai signalé un procédé très simple qui utilise la lumière solaire et qui permet d'accroître la sensibilité et la précision de la méthode de « l'échelle des types ». Pour des solutions aqueuses d'argyrol dont le titre est compris entre $0,01 \times 10^{-3}$, et $0,0025 \times 10^{-3}$, le pouvoir séparateur ou sensibilité (différence de titre maximum pouvant exister entre deux solutions qu'on ne peut distinguer l'une de l'autre par le dispositif optique employé) varie entre 10^{-6} et $0,08 \times 10^{-6}$ et la précision, entre un et quatre pour cent.

La néphélémétrie photographique d'absorption a été réalisée d'abord en faisant traverser la cuve néphélémétrique par un faisceau de lumière parallèle (fonctionnement normal de néphélémétrie photographique d'absorption), puis d'une manière plus simple qui consiste à photographier la cuve néphélémétrique contenant les liquides à analyser et disposée derrière un écran diffusant éclairé par la lumière du jour. Dans les deux cas la lumière blanche est transformée, par le même filtre, en lumière sensiblement monochromatique. Ces deux procédés donnent à peu près la même précision.

L'emploi de la lumière du jour transforme la néphélémétrie photographique d'absorption en une opération très simple réalisable avec un matériel (cuve néphélémétrique et un appareil photographique quelconque) bien facile à se procurer.

Quand il s'agit de l'analyse des solutions diluées, la précision de la néphélémétrie photographique d'absorption n'est pas très grande. Pour des solutions aqueuses d'argyrol dont le titre varie entre 10^{-3} et 10^{-6} les approximations sont comprises entre quatre et dix-huit pour cent.

Dans les mêmes conditions la néphélémétrie visuelle d'absorption comporte la mesure de densités optiques variant de 0,015 à 0,15 et peut entraîner des erreurs relatives de soixante pour cent dans la seule détermination du coefficient d'extinction.

Un essai de colorimétrie photographique, dans lequel j'ai substitué à la cuve néphélémétrique un appareil original composé de trois tubes d'absorption identiques de 40 cm. de longueur contenant les solutions à analyser (ces trois tubes étant placés côte à côte, munis d'écrans convenables et éclairés par un système diffusant la lumière du jour), m'a permis d'améliorer un peu la précision de la néphélémétrie photographique d'absorption, pour le cas où on dispose d'une assez grande quantité du liquide à doser.

La néphélémétrie photographique de diffusion plus délicate à mettre en œuvre convient mieux à l'analyse optique des solutions très diluées. Pour les solutions aqueuses d'argyrol, qui ne se comportent pas cependant comme des milieux troubles idéaux, et pour l'intervalle de titres 10^{-5} , 10^{-6} , la précision des dosages atteint en moyenne quatre pour cent.

Enfin par des expériences spéciales j'ai essayé de montrer les avantages particuliers que procure l'emploi de la plaque photographique dans l'analyse optique qualitative.

Je suis arrivé, en utilisant la lumière *diffusée* par de l'eau pure et par des solutions aqueuses d'argyrol (dissous dans la même eau) très diluées à mettre en évidence, par un simple examen à l'œil nu du cliché obtenu, une différence de titre de 10^{-7} , c'est-à-dire une masse de un millième de milligramme d'argyrol dans les dix centimètres cubes de solution nécessaires au dosage optique, la cuve néphélémétrique étant éclairée par la lampe Philipps, à arc de tungstène.

En comparant la sensibilité de la néphélémétrie photographique de diffusion à la sensibilité de la méthode visuelle correspondante, j'ai montré que la plaque photographique (qui peut totaliser l'énergie lumineuse pendant un temps assez long) est supérieure à l'œil (qui n'utilise que des impressions de courte durée) quand il s'agit de déceler des traces d'un corps en suspension dans un faible volume de liquide.

Cette grande sensibilité de la méthode photographique jointe à d'autres avantages (simplicité des montages optiques, possibilité d'enregistrer commodément certains phénomènes) fait préférer l'emploi de la plaque à celui de l'œil dans bien des cas signalés depuis longtemps en spectroscopie, astrophysique, chimie physique.

C'était un des buts de ce travail de montrer qu'il en est encore ainsi dans l'analyse optique des solutions troubles diluées dont l'étude complète a été faite dans un cas particulier.

BIBLIOGRAPHIE

1. VLÈS (Fred). — Sur quelques propriétés optiques des émulsions bactériennes. *C. R. Ac. Sc.*, 1919, 168, 575.
et Sur la transmission des émulsions de bactéries et d'hématies. *C. R. Ac. Sc.*, 1919, 168, 794.
2. VERNES (D^r Arthur). — *Publications de l'Inst. prophylactique de Paris*, fasc. 1 à 6, Paris, Maloine, 1922 à 1928.
3. TYNDALL (John). — On the blue colour of the sky, the polarization of sky-light and on the polarization of light by cloudy matter generally. *Proc. of the Roy. Soc.*, 1869, 17, 223.
4. CABANNES (G.). — *Thèse doct. ès sc.*, Paris, 1921. (Travail très important au point de vue théorique et au point de vue expérimental, qui a été le point de départ de recherches remarquables sur la diffusion de la lumière, recherches qui se poursuivent d'une manière ininterrompue depuis une dizaine d'années à l'Institut de Physique de Montpellier. On en trouvera le détail dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, le *Journal de Physique*, les *Annales de Physique*, de 1914 à 1928).
5. STRUTT (R. J.). — Scattering of light by dust free air, with artificial reproduction of the blue sky. *Proc. of the Roy. Soc. (A.)*, 1918, 94, 453. (Strutt est le fils de Lord Rayleigh dont il a pris le titre à la mort de son père, qu'on désigne aujourd'hui sous le nom de the late (feu) Lord Rayleigh, Strutt étant maintenant the present Lord Rayleigh).
6. FOWLE (F. E.). — Avogadro's constant and atmospheric transparency. *Astrophys. Journ.*, 1914, 40, 435 ; et Fowle et Abbot. *Annals of the Astrophys. Observ. of the Smiths. Inst.*, 1908, II, 1913, III.
7. COMPTON (A. U.). — The Spectrum of Scattered X-Rays. *Physic. Review*, 1923, (2), 22, 409.

8. RAMAN (C. V.). — A new radiation. *Indian Journ. of Physics*, 1928, 2, 3, et Raman (C. V.) and Krishnan (K. S.). — A theory of light scattering in liquids. *Phil. Mag.* — 1928, 5, 498.
9. CABANNES (G.) et DAURE (P.). — Analyse spectroscopique de la lumière obtenue par diffusion moléculaire d'une radiation monochromatique au sein d'un fluide. *C. R. Ac. Sc.*, 1928, 186, 1533.
10. FABRY (Ch.). — Un phénomène remarquable découvert par M. Raman dans la diffusion de la lumière par les corps transparents. *Communication à la Société Française de Physique*, 1^{re} juin 1928.
11. SIEDENTOPF (H.) und ZSIGMONDY (R.). — Ueber Sichtbarmachung und Grössenbestimmung ultramikroskopischer Teilchen mit besonderer Anwendung auf Goldrübengläser. *Ann. der Physik*, 1903, (4), 10, 1.
12. LORD RAYLEIGH. — On the transmission of light through an atmosphere containing small particles in suspension. *Phil. Mag.*, 1899, (5), 47, 375, et *Scientific Papers*, vol I, 87, 96, 104, 518 ; vol. IV, 39. (Lord Rayleigh est le véritable fondateur de la théorie de la diffusion de la lumière ; il y a travaillé de 1871 à 1918 et a apporté à ce sujet une contribution considérable. Un grand nombre de savants qui ont étudié l'optique des milieux troubles se sont inspirés des travaux de Lord Rayleigh).
13. MIE (G.). — Beiträge zur Optik trübten Medien speciell Kolloïdaler metallösungen. *Ann. der Physik*, 1908, 25, 377 à 446.
14. MAXWELL-GARNETT (G.). — Colours in metal glasses, in metallic films. *Phil. Trans. of the Roy. Soc.*, 1904 (A.), 203, 385, et Colours in metallic glasses, in metallic films and in metallic solutions. *Phil. Trans. of the Roy. Soc.*, 1906 (A), 205, 237.
15. GANS (R.). — Das Tyndallphänomen in Flüssigkeiten, *Ztschr. für Physik*, 1923, 17, 353, et Ultramikroskopischer Studien, Methoden zur Formbestimmung subultramikroskopischer Teilchen. *Ann. der Physik*, 1920, (4), 62, 331.
16. KING (L. Vessot). — On the Scattering and absorption of light in gaseous media, with applications to the intensity of sky radiation. *Phil. Trans. of the Sect. of Sc.*, 1912 (A.), 212, 375.
17. LORENTZ (H. A.). — On the Scattering of light by molecules. Acad. of Amsterdam, *Proc. of the Sect. of Sc.*, 1910, 13, 92.
18. SMOLUCHOWSKI (M. M.). — Théorie cinétique de l'opalescence des gaz à l'état critique et de certains phénomènes corrélatifs. *Bull. internat. de l'Ac. des Sc. de Cracovie, Cl. des sc. math. et nat.*, 1907 1057.

19. EINSTEIN (A.). — Theorie der Opaleszenz von homogenen Flüssigkeitsgemischen in der Nähe des kritischen Zustandes. *Ann. der Physik*, 1910, (4), 33, 1275.
20. ORNSTEIN (L. S.) and ZERNIKE (F.). — Accidental deviations of density and opalescence at the critical point of a single substance, *Academy of Amsterdam, Proc. of Sc.*, 1914, 17, 793.
21. CABANNES (G.). — *Thèse Doct. ès sc.*, Paris, 1921 ; et sur le calcul théorique de la diffusion de la lumière dans un fluide, *C. R. Ac. Sc.*, 1928, 186, 1114 ; et Les lois expérimentales de l'effet Raman et les théories de la diffusion de la lumière. *C. R. Ac. Sc.*, 1928, 186, 1714.
22. ROGARD (Y.). — *Thèse Doct. ès sc.*, Paris, 1928 ; et Les nouvelles radiations diffusées. *C. R. Ac. Sc.*, 1928, 186, 1107.
23. RAMAN (C. V.). — On the molecular scattering of light in water and the colour of the sea. *Proc. of the Roy. Soc.*, 1922 (A.), 101, 64.
24. RAMANATHAN (K. R.). — The molecular scattering of light in vapours and in liquids and its relation to the opalescence observed in the critical state. *Proc. of the Roy. Soc.*, 1923 (A.), 102, 151.
25. STEUBING (). — Ueber die optischen Eigenschaften Kolloidalen Goldlösungen. *Ann. der Physik*, 1903 (4), 26, 329.
26. GANS (R.). — Ueber die Form ultramikroskopischer Goldteilchen. *Ann. der Physik*, 1912 (4), 37, 831 ; et Ueber die Form ultramikroskopischer silberteilchen. *Ann. der Physik*, 1915 (4), 47, 270, 880.
27. LANGEVIN (P.). — *Les idées modernes sur la matière* (Conférences de la Soc. Franç. de Physique). *Les grains d'électricité*, 1913, 97
28. KEESOM (W. U.). — Spektrophotometrische Untersuchung der Opaleszenz eines einkomponentigen stoffes in der Nähe des kritischen Zustandes. *Ann. der Physik*, 1911 (4), 35, 591.
29. ZERNICKE (F.). — Dissertation inaugurale, Amsterdam, 1915 ,et the clustering tendency of the molecules in the critical stade and the extinction of light caused thereby. *Academy of Amsterdam, Proc. of Sc.*, 1916, 18, 1520.
30. FÜRTH (R.). — Spektralphotometrische Untersuchung der Opaletzens eines binären Flüssigkeitsgemisches, *Sitzungsb. der K. Akad. der Wissensch. in Wien, math.-naturw. Klasse*, 1915 (II a) ; 124, 577.
31. ANDANT (A.). — *Thèe, Doct. ès sc.*, Paris, 1923.
32. CABANNES (J.) et GRANIER (J.). — Dépolarisation de la lumière diffusée par quelques substances organiques. *C. R. Ac. Sc.*, 1926, 182, 885.

33. MARTIN (W. U.) and LEHRMAN (S.). — The Scattering of light by dust-free liquids. *Journ. of physic. Chemist.*, 1922, 26, 75.
34. RAMAN (C. V.) and RAMANATHAN (K. R.). — The molecular scattering of light in liquid mixtures. *Phil. Mag.*, 1923 (1). 45, 213.
35. ROCARD (Y.). — *Thèse, dipl. Etudes supérieures*, Paris 1922.
36. FABRY (Ch.). — *Leçons de photométrie professées à l'Institut d'Optique*. Paris, éd. de la *Revue d'Optique*, 1924, 41.
37. CHÉNEVEAU (C.) et AUDUBERT (R.). — Sur un néphélémètre. *Journ. de Physiq.*, 1921 (6), 2, 19.
38. KLEINMANN. — Nephelometer (améliorations et modifications). *Biochem. Ztschr.*, 1923, 137, 140.
39. VERNES (A.) et BRICQ. — Mesure pondérale de la floculation par la photométrie. *Publications de l'Inst. prophylact. de Paris*, 1922, 1, 39.
40. LAMBERT, VLÉS et de WATTEVILLE. — Sur un opacimètre destiné aux dosages bactériens. *C. R. Ac. Sc.*, 1919, 168, 797.
41. BÉNARD (U.) et LABORDE (F.). — Sur le dosage de l'albumine par les procédés dits néphélométriques. *C. R. Ac. Sc.*, 1923, 176, 98.
42. VERNES, BRICQ et YVON. — Photomètre d'absorption et de diffusion de Vernes, Bricq et Yvon. *Publications de l'Inst. prophylact. de Paris*, 1923, 2, 70.
43. YVON. — Le spectrophotomètre Yvon. *Rev. d'Optique*, 1922, 1, 499.
44. GOUY. — Recherches photométriques sur les flammes colorées. *Ann. de Chim. et de Phys.*, 1879 (5), 18, 5.
45. FABRY (Ch.) et BUISSON (H.). — Sur un microphotomètre destiné à la mesure de l'opacité des plaques photographiques. *C. R. Ac. Sc.*, 1913, 156, 389.
46. FABRY (Ch.) et BUISSON (H.). — Photomètre universel sans écran diffusant construit par M. Jobin. *Rev. d'Optique*, 1922, 1, 1.
47. BLONDEL (A.). — Sur une méthode pour la mesure de la transparence atmosphérique. *C. R. Ac. Sc.*, 1920, 170, 93.
48. TARDY (L.). — Le remplacement de l'œil par la cellule photoélectrique sur les spectrophotomètres visuels. *Rev. d'Optique*, 1928, 7, 189.
49. AGLOT (E.). — Sur un appareil de dosage des précipités par une méthode optique. *C. R. Ac. Sc.*, 1893, 116, 200.

50. JADIN (F.) et ASTRUC (H.). — *Précis d'hydrologie et de minéralogie*. — Paris, A. Maloine, 1920, p. 103.
51. CONKLIN. — Microturbidimeter. *Journ. of the Optical Soc. of America*, 1925, 572.
52. GARRAUD. — Dosage colorimétrique de l'iode. — *Bull. Soc. Pharm. de Bordeaux*, 1896, 68.
53. ABNEY (R. E.) and FESTING (R. E.). — Intensity of radiation through Turbid Media. — *Proc. of the Roy. Soc.*, 1886, 40, 378.
54. KUGELMANS (I. Newton). — Un nouvel appareil : le Néphélectromètre. *C. R. Ac. Sc.*, 1922, 175, 343.
55. BUISSON (H.) et FABRY (Ch.). — Les lois du noircissement des plaques photographiques. *Rev. d'Optique*, 1924, 3, 1.
56. STAMM (A. G.) and SWEDBERG (The). — The use of scattered light in the determination of the distribution of sizes of particles in emulsions. *The Journ. of the Americ. Chem. Soc.*, 1925, 47, 1582.
57. STOKES (G. G.). — On the theories of the internal friction of fluids in motion and on the equilibrium and motion of elastic solids. *Trans. of the Cambridge philos. Soc.*, 1845, 3, 28, et *Stoke's papers. Cambridge University press*, 1901, 1, 75.
58. BOUTARIC (A.). — *Thèse, Doct. ès sc.*, Paris, 1918. Contribution à l'optique des milieux troubles. Relation entre le pouvoir absorbant et la polarisation de la lumière diffusée. *Le Radium*, 1914, 11, 74.
59. CHÉNEVEAU (Ch.) et AUDUBERT (R.). — Sur quelques propriétés optiques des milieux troubles. *Ann. de Phys.*, 1920 (9), 13, 134.
60. KEEN (B. A.) and PORTER (A. W.). — On the diffraction of light by particles comparable with Wave-length. *Proc. of the Roy. Soc.*, 1914 (A), 89, 370.
61. VERNES (D^r A.). — L'exploration sérologique de la syphilis. *Publicat. de l'Inst. prophylactique de Paris*, 1923, 2, 9.
62. ARISZ (L.). — On the Tyndall Phenomenon in gelatin-solutions. *Acad. of Amterdam, Proc. of Sc.*, 1913, 16, 331, 418.
63. DELASALLE (M.) et BELIN (M^{me} G.). — Dosage néphélométrique des petites quantités d'arsenic. *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1927, 1, 91.
64. CHÉNEVEAU (Ch.) et BOUSSU (R.). — Sur le dosage du calcium par la méthode opacimétrique. *C. R. Ac. Sc.*, 1923, 177, 1296.
65. RONA (P.) et KLEINMANN (H.). — Une méthode pour le dosage néphélométrique des plus petites quantités d'albumine. *Biochem. Ztschr.* 1923, 140, 461, et *Bull. Soc. Chim.*, 1924 (4), 36, 1835.

66. BLOOR (W.). — Méthode néphélémétrique pour la détermination de l'acide phosphorique et de ses composés contenus dans de petites quantités de sang. *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1921, 3, 451, et *Bull. Soc. Chim.*, 1922 (4), 32, 529.
67. HALBAN (H.) and EISENBRAND (J.). — On the measurement of light absorption. *Proc. of the Roy. Soc.*, 1927 (A.), 116, 153.
68. CHOUCROUN (M^{lle}). — Règle relative à la diffusion des électrolytes dans les gelées chargées. *C. R. Ac. Sc.*, 1928, 187, 296.
69. AUGER (V.). — *Principes de l'analyse chimique*. Paris, Collection Armand Colin, 1921, 166.
70. RIMATTEI (F.). — Méthodes et dispositifs de néphélémétrie et de colorimétrie photographiques. *Rev. Méd. de France et des Colonies*, Marseille, 1927, 9, 309.
71. LÉGIER (A.). — *Thèse, Doct. Univers. (Pharmacie)*. Paris, 1924.
72. DENIGÈS (G.). — *Précis de chimie analytique*. — Paris, Maloine, 1920, 670.
73. RIMATTEI (F.). — L'eau pure, sa préparation, son identification et sa conservation. *Rev. Méd. de France et des Colonies*, Marseille, 1927, 1, 1.
74. BOVIS (L.). — *Thèse Doct. ès sc.*, Paris, 1928, 21.
75. EHRENHAFT (Félix) — Das optische Verhalten der Metallkolloide und deren Teilchengrosse. *Ann. der Physik*, 1903 (4), 11, 489.
76. MULLER (E.). — Das optische Verhalten der kolloidalen Metalle. *Ann. der Physik*, 1907 (4), 24, 1.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	11

PARTIE THEORIQUE

Etude générale des méthodes et appareils néphélémétriques diaphanométriques et colorimétriques

CHAPITRE PREMIER

Bases physiques de la néphélémétrie et de la diaphanométrie.....	15
I. — Définition expérimentale du milieu trouble.....	15
II. — Constitution des milieux troubles naturels.....	16
III. - Théories relatives aux milieux troubles.....	18
1° Théorie élémentaire.....	18
A) Hypothèses fondamentales.....	18
B) Résultats mathématiques.....	19
C) Interprétation des formules.....	21
2° Généralisation de la théorie élémentaire.....	24
A) Effet de la taille des particules (sphères transparentes) ..	24
B) Effet de la taille et de la nature des particules diffusantes (sphères métalliques).....	26
a) Etat de la polarisation de la lumière émise latéra- lement	26
b) Emission totale des sphères métalliques.....	28
c) Absorption totale et absorption pure.....	29
C) Influence de la forme des particules.....	30
D) Effet de self-illumination.....	30
3° Conclusion.....	32

CHAPITRE II

	Pages
Méthodes de mesure et appareils.....	33
I. — Photométrie des milieux troubles.....	34
1° Généralités.....	34
2° Appareils visuels.....	35
A) Classification-nomenclature	35
B) Comparateur de Walpole et appareils similaires.....	35
C) Appareils se rattachant au colorimètre ordinaire.....	37
D) Néphélémètres universels.....	40
E) Spectrophotomètres d'absorption et de diffusion.....	43
F) Diaphanomètres et turbidimètres.....	45
G) Notions sommaires sur les analyses colorimétriques....	47
3° Principes de néphélémétrie physique.....	40
A) Emploi de la pile thermo-électrique en néphélémétrie néphélectromètres	49
B) Néphélémétrie photographique.....	50
a) Notions de photométrie photographique.....	50
b) Applications	53
II. — Difficultés des mesures néphélémétriques.....	55
1° Relation entre les propriétés optiques d'un milieu trouble et la quantité de matière qu'il tient en suspension.....	55
2° Stabilité des milieux troubles naturels.....	57
3° Précision des déterminations néphélémétriques.....	58
III. — Conclusions générales de l'étude théorique.....	60

PARTIE EXPERIMENTALE

Dosage optique des solutions aqueuses d'argyrol par néphélémétrie visuelle et par néphélémétrie photographique

CHAPITRE PREMIER

	Pages
Etude d'un dispositif simple de néphélémétrie photographique.....	63
I. — Principe du néphélémètre photographique.....	63
II. — Description de l'appareil.....	64
III. — Fonctionnement et applications.....	65
1° Dosage par néphélémétrie d'absorption.....	65
2° Dosage par néphélémétrie de diffusion.....	66
3° Renseignements techniques.....	68
4° Calculs relatifs au fonctionnement du néphélémètre photographique.	70

CHAPITRE II

Analyse optique des solutions aqueuses d'argyrol par les différents procédés de néphélémétrie visuelle et comparaison des résultats obtenus.	75
I. — Préparation et propriétés générales des solutions aqueuses d'argyrol	75
II. — Etude spectrophotométrique de ces solutions.....	77
1° Détermination du coefficient d'extinction des solutions aqueu- ses d'argyrol en fonction de la longueur d'onde et du titre des solutions.....	77
a) Mode opératoire.....	77
b) Spectre d'absorption des solutions aqueuses d'argyrol de titres $\tau_1 = 10^{-3}$, $\tau_2 = 0,5 \times 10^{-3}$, $\tau_3 = 0,333 \times 10^{-3}$, $\tau_4 = 0,01 \times 10^{-3}$	79
c) Etude de la fonction $\epsilon_\lambda = \varphi(\tau)$	85
2° Influence de la température et du vieillissement sur les pro- priétés optiques des solutions aqueuses d'argyrol.....	91

	Pages
III. — Détermination par néphélémétrie visuelle d'absorption du titre des solutions aqueuses d'argyrol.....	95
1° Méthode spectrophotométrique.....	95
2° Méthode colorimétrique.....	97
3° Procédé de « l'échelle des types ».....	99
4° Comparaison des résultats obtenus.....	99
5° Conclusions	101
IV. — Néphélémétrie visuelle par diffusion des solutions aqueuses d'argyrol	102
CHAPITRE III	
Analyse optique des solutions aqueuses d'argyrol par néphélémétrie photographique	103
I. — Néphélémétrie photographique par absorption.....	103
1° Essais préliminaires.....	103
2° Dosages	108
3° Conclusions	114
II. — Essai de colorimétrie photographique.....	114
III. — Néphélémétrie photographique de diffusion.....	117
IV. — Sensibilités comparées de la néphélémétrie visuelle et de la néphélémétrie photographique	120
RESUME	125
BIBLIOGRAPHIE	129

Vu et approuvé :

Paris, le 29 septembre 1928.
Le Doyen de la Faculté de Pharmacie,
RADAI.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,
S. CHARLETY,

Société Anonyme du Sémaphore de Marseille, 47-49, Rue Venture
